THÈSE

PRESENTEE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

Pour Obtenir

Le titre de DOCTEUR - INGENIEUR

par

Bernard HAMY

SUJET: *ETUDE DE LA SYNTHESE ET DES PROPRIETES DE POLYAMIDES PARTIELLEMENT AROMATIQUES STATISTIQUES OU SEQUENCES.*

Soutenue le 12 Janvier 1971

MM.	P. DUHAMEL	Professeur	Président
	C. CAULLET	Professeur	Examinateurs
	E. MARECHAL	Maître de conférences	Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544705_0001

THÈSE

PRESENTEE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

Pour Obtenir

Le titre de DOCTEUR - INGENIEUR

par

Bernard HAMY

SUJET: *ETUDE DE LA SYNTHESE ET DES PROPRIETES DE POLYAMIDES PARTIELLEMENT AROMATIQUES STATISTIQUES OU SEQUENCES.*

Soutenue le 12 Janvier 1971

MM.	P. DUHAMEL	Professeur	Président
	C. CAULLET	Professeur	Examinateurs
	E. MARECHAL	Maître de conférences	Examinateurs

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE ROUEN

Pour Obtenir

le titre de DOCTEUR - INGENIEUR

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

par

Bernard HAMY

SUJET: ETUDE DE LA SYNTHÈSE ET DES PROPRIETES DE POLYAMIDES
PARTIELLEMENT AROMATIQUES STATISTIQUES OU SEQUENCES.

Soutenue le 12 Janvier 1971

MM. P. DUNAMEL Professeur Président
C. CAULET Professeur
E. MARECHAL Maître de conférences) Examinateurs

Je remercie Monsieur le Professeur PASTOUR, Recteur de l'Académie de Nancy, ancien Directeur de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen et Monsieur le Professeur DARRIGO, Directeur de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen, de m'avoir permis de réaliser cette étude dans leur établissement.

Je prie Monsieur le Professeur DUHAMEL d'accepter l'expression de ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux en acceptant de présider mon jury.

Que Monsieur le Professeur CAULLET trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

J'exprime à Monsieur MARECHAL, Maître de Conférences, sous la direction de qui a été réalisée cette thèse, ma vive reconnaissance pour la bienveillante sollicitude dont il a fait preuve à mon égard.

Je remercie Mesdames SALAUN et LACOMBE, ainsi que le personnel du laboratoire de Monsieur le Professeur CAULLET pour l'aide qu'ils m'ont apportée dans le domaine de l'analyse spectrale.

Je remercie enfin le personnel du laboratoire de microanalyse et tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont apporté leur aide à la réalisation de ce travail.

ETUDE DE LA SYNTHESE ET DES PROPRIETES DE POLYAMIDES PARTIELLEMENT AROMATIQUES STATISTIQUES OU SEQUENCES

SOMMAIRE

- INTRODUCTION 1

- Chapitre I - GENERALITES SUR LES POLYCONDENSATIONS
  I - Rapport des constituants 3
  II - Apport d'un composé monofonctionnel 6
  III - Effet du degré de conversion sur la masse molaire 8

- Chapitre II - PREPARATION DES SELS, DES DIACIDES ET DES DIAMINES
  I - Obtention et purification des sels 11
  II - Préparation d'un diacide à partir du diphényl-1,2 éthane et du chlorure d'adipyle 12
  III - Préparation d'un diacide à partir du diphényl-1,3 indène et du chlorure d'adipyle 20
  IV - Préparation d'oligomères dérivés de l'hexaméthylène diamine et de l'acide adipique et terminés par des fonctions amines 23
  V - Autre vérification du degré de polycondensation $\overline{x_n}$ des di et tétramides formés 24

- Chapitre III - SYNTHESE DE COPOLYAMIDES RENFERMANT DES CYCLES BENZENIQUES
  I - Généralités 27
  II - Etude des différentes méthodes d'introduction du motif aromatique 28
  III - Copolycondensation de l'acide para amino benzoïque avec un mélange de diacide aliphatique et d'hexaméthylène diamine 29
  IV - Copolycondensation du bis para amino benzoate d'hexaméthylène diamonium avec l'hexaméthylène diamine et un diacide aliphatique 42

V - Copolycondensation de l'acide para amino benzoïque avec les sels formés à partir d'hexaméthylène diamine et les diacides en C_{n+2} 48

VI - Copolycondensation du bis para amino benzoate d'hexaméthylène diamonium et du sel formé par l'hexaméthylène diamine et les diacides en C_{n+2} 57

VII - Copolycondensation de l'acide para amino benzoïque avec un mélange formé d'oligomères terminés par deux fonctions amines et du diacide correspondant 62

VIII - Copolycondensation de l'acide para amino benzoïque avec un mélange équimoléculaire de diacide aliphatique et d'hexaméthylène diamine 67

IX - Copolycondensation des diacides dérivés du diphényl-1,2 éthane dans un mélange de diacide éliphatique et d'hexamméthylène diamine 72

X - Copolymérisation du diacide dérivé du diphényl - 1,3 indène avec un diacide aliphatique et de l'hexaméthylène diamine 82

- Chapitre IV - EXPLOITATION DES RESULTATS

A. Matériaux préparés à partir de l'acide para amino benzoïque

I - Etude des copolyamides obtenus à partir des mélanges ternaires de diacide en C_{n+2} d'acide para amino benzoïque et d'hexaméthylène diamine. 84

II - Etude des copolyamides obtenus à partir des mélanges ternaires de diacide en C_{n+2} de bis para amino benzoate d'hexaméthylène diamonium et d'hexaméthylène diamine 99

III - Etude des copolyamides obtenus à partir de mélanges d'acide para amino benzoïque et du sel du diacide en C_{n+2} avec l'hexaméthylène diamine 99

IV - Etude des copolyamides obtenus à partir de mélanges ternaires de diacide en C_{n+2}, de bis para amino benzoate d'hexaméthylène diamonium et de sel du diacide en C_{n+2} avec l'hexaméthylène diamine. 100

V - Etude des copolyamides obtenus à partir de mélanges ternaires d'oligomères terminés par deux fonctions amines, d'acide para amino benzoïque et d'acide adipique 101

B. Matériaux préparés à partir de diacides isolés au chapitre II

I - Etude des copolyamides obtenus à partir des mélanges ternaires de diacides en C_{n+2}, d'hexaméthylène diamine et de diacides dérivés du diphényl-1,2 éthane 106

II - Etude des copolyamides obtenus à partir de mélanges ternaires d'acide adipique, d'hexaméthylène diamine et du diacide dérivé du diphényl-1,3 indène 109

Chapitre V - POLYMERISATION CATIONIQUE DES PHENYL-1 ET DIPHENYL-1,3 INDENE

A. Préparation des monomères

I - Préparation du phényl-1 indène 112

II - Préparation du diphényl-1,3 indène 116

B. Polymérisation et copolymérisation des phényl-1 et diphényl-1,3 indène

I - Polymérisation du phényl-1 indène 120

II - Copolymérisation du phényl-1 indène et de l'indène 120

III - Dimérisation du phényl-1 indène 122

IV - Polymérisation du diphényl-1,3 indène 122

V - Dimérisation du diphényl-1,3 indène 124

- CONCLUSION GENERALE 127

PARTIE EXPERIMENTALE

- Chapitre I - PREPARATION DES SELS DES DIACIDES ET DIAMINES

I - Obtention et purification des sels 135

II - Préparation d'un diacide à partir du diphényl-1,2 éthane du dichlorure d'adipyle 136

III - Préparation d'un diacide à partir du diphényl-1,3 indène et du dichlorure d'adipyle 139

IV - Préparation d'oligomères dérivés de l'hexaméthylène diamine et de l'acide adipique et terminés par deux fonctions amines 140

- Chapitre II - PREPARATION DES ECHANTILLONS
  I - Généralités 143
  II - Purification des diacides et amino acides 144
  III - Purification de l'hexaméthylène diamine 144
  IV - Pesée des échantillons 146
  V - Homogénéisation 148
  VI - Polycondensation 149

- Chapitre III - SYNTHESE DE COPOLYAMIDES RENFERMANT DES CYCLES BENZENIQUES
  Copolycondensation de l'acide para amino benzoïque avec un mélange équimoléculaire de diacide aliphatique et d'hexaméthylène diamine 155

- Chapitre IV - EXPLOITATION DES RESULTATS
  I - Etude de la solubilité dans l'acide formique 156
  II - Etude de la solubilité dans les acides autres que l'acide formique 156

- Chapitre V - POLYMERISATION CATIONIQUE DES PHENYL-1 ET DIPHENYL-1,3 INDENE
  I - Préparation et polymérisation du phényl-1 indène 157
  II - Préparation et dimérisation du diphényl-1,3 indène 161

- Chapitre VI - AUTOCLAVE
  I - Introduction 165
  II - Description 165
  III - Etalonnage 166
  IV - Remarque importante 172

- Chapitre VII - ENREGISTREMENT DES THERMOGRAMMES 173

- BIBLIOGRAPHIE 175

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Nous nous étions proposé à l'origine deux objectifs : d'une part, reprendre et développer une étude sur l'introduction des cycles aromatiques dans les polyamides qui avait été débutée par Charrière et Maréchal (1), d'autre part, préparer des copolyamides séquencés. Ce deuxième aspect de notre travail entre dans le cadre d'une série d'études sur la synthèse des copolycondensats séquencés faites actuellement dans le laboratoire de chimie macromoléculaire de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen.

Pour introduire des cycles aromatiques dans des copolyamides, nous nous sommes adressés d'une part à l'acide para amino benzoïque sur lequel aucune réaction de copolycondensation semble n'avoir jamais été faite, d'autre part, à des diamines macromoléculaires de faible masse molaire synthétisées par nos soins et permettant d'introduire des séquences préconstruites.

Les exemples de copolyamides renfermant des motifs aromatiques à cycles condensés sont très rares, c'est pourquoi nous avons préparé un diacide dérivé du diphényl - 1,3 indène. Le choix de cet hydrocarbure est dû à ce que de très nombreux travaux du laboratoire de chimie macromoléculaire de l'Institut National Supérieur de Chimie Industrielle de Rouen ont été consacrés à l'influence du motif indènique sur les propriétés des substances macromoléculaires.

Le diphényl - 1,3 indène possédant une double liaison susceptible d'être attaquée par les carbocations, nous avons, avant de le soumettre à des synthèses de Friedel et Crafts, étudié son comportement vis à vis des acides de Lewis. Cette étude de polymé-

risation cationique a été étendue au phényl - 1 indène dans le but de préciser les effets stériques qui empêchent la polymérisation du diphényl - 1,3 indène au delà du dimère.

Chapitre I

G E N E R A L I T E S

S U R L E S P O L Y C O N D E N S A T I O N S

GENERALITES SUR LES POLYCONDENSATIONS

I. Rapport des constituants

Le rapport molaire des réactants en présence (c'est - à - dire celui des sites réactionnels) a un effet déterminant sur la masse moléculaire du polycondensat. La polycondensation peut se représenter par :

$$n\,A + n\,B \longrightarrow (A\,B)_n + 2n\,H_2O$$

Soient N_A et N_B les nombres respectifs de molécules A et de molécules B dans le système et q le rapport N_A/N_B. Le nombre total de motifs AB dans le système peut s'écrire :

$$\frac{N_A + N_B}{2} = \frac{N_A\,(1 + \frac{1}{q})}{2} \qquad (1)$$

Le total des groupes terminaux de toutes les macromolécules du système est :

$$N_B - N_A = N_A\,(\frac{1 - q}{q}) \qquad (2)$$

Comme chaque macromolécule a deux extrémités, le nombre des macromolécules est :

$$\frac{N_A}{2}\,(\frac{1 - q}{q}) \qquad (3)$$

Le degré de polycondensation $\overline{x_n}$ est égal au rapport du nombre de molécules de constituants réagissant au nombre de macromolécules formées, autrement dit au rapport des quantités définies par (1) et (3)

$$\overline{x_n} = \frac{\frac{N_A}{2}\left(1 + \frac{1}{q}\right)}{\frac{N_A}{2}\left(\frac{1 - q}{q}\right)} = \frac{1 + q}{1 - q} \qquad (4)$$

Cette équation est valable pour un degré de conversion de 100 %. Le degré de conversion est le rapport du nombre de centres actifs qui ont effectivement réagi au moment considéré au nombre total de centres actifs à l'instant initial. La masse macromoléculaire du polycondensat produit est très vivement affecté par les variations du rapport des constituants pendant la polycondensation.

Pour obtenir des polycondensats de masses molaires élevées le rapport molaire des constituants doit être égal à 1.

Dans le cas particulier du polyamide - 6,6, Korshak (2) a comparé les résultats expérimentaux à la courbe déduite de l'équation (4). Voir diagramme I - 1.

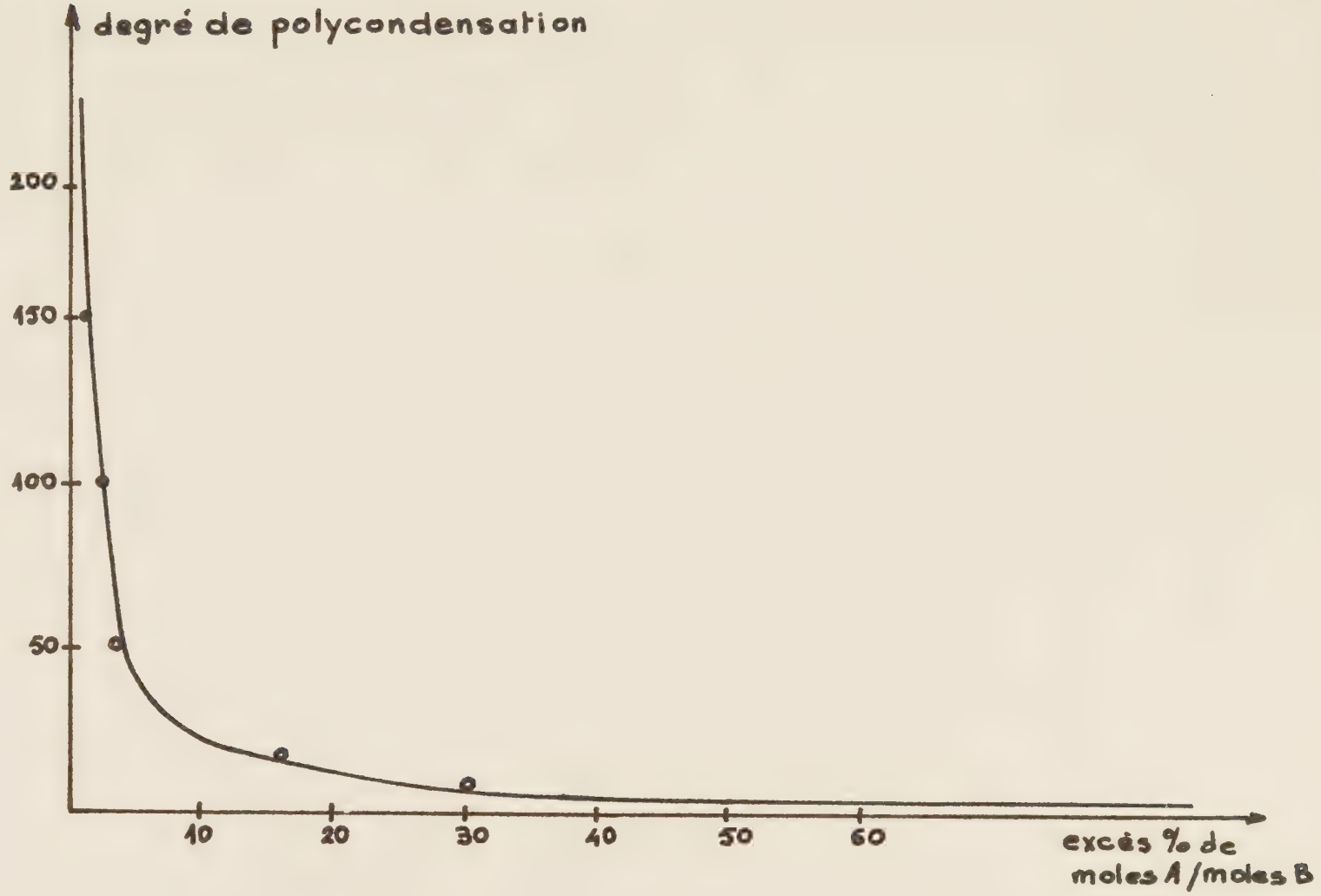
En général, les méthodes employées pour les mesures ne peuvent garantir l'équimolécularité. Des méthodes spéciales doivent être employées. Par exemple, pour la synthèse des polyamides, on prépare d'avance le sel de la diamine et du diacide carboxilique.

Si l'un des constituants (1) est présent en large excès, la polycondensation peut s'arrêter au stade du trimère A - B - A.

De l'équation (4), on tire :

pour $\overline{x_n} = 3$ $\quad q = 0,5$

Diagramme I.1.



Le travail de Kern (3) (4), qui décrit la synthèse des oligomères dont les masses s'échelonnent de celle du dimère à 2 000 environ, a été très précieuse.

La méthode de Kern comporte trois étapes :

1 - $A + \underset{\text{excès}}{B} \longrightarrow A\text{-}B\text{-}A$

2 - $A\text{-}B\text{-}A + \underset{\text{excès}}{B} \longrightarrow A\text{-}(BA)_3\text{-}A$

3 - $A\text{-}\underset{\text{excès}}{(BA)_3}\text{-}A + B \longrightarrow A - (BA)_7 - A$

La distribution des masses est fortement influencée par le rapport initial des constituants. Flory (5) a obtenu un rendement en trimère A-B-A de 99,8 % pour une quantité de constituant A 1000 fois supérieure à la stoechiométrie. L'équation (4) donne un excès de 1 fois seulement.

II. Apport d'un composé monofonctionnel

La relation entre le degré de polycondensation du polycondensat et la quantité de corps monofonctionnel introduit B' peut se déduire de la relation (4).

$$\overline{x_n} = \frac{1 + \dfrac{N_A}{N_B + N_{B'}}}{\dfrac{N_A}{N_B + N_{B'}} - 1}$$

Si $N_A = N_B$, ce qui correspond au cas le plus couramment rencontré en polycondensation :

$$\overline{x_n} = 1 + \frac{2\,N_B}{N_{B'}}$$

Si on désigne par q' le rapport du nombre de molécules du constituant monofonctionnel B' au nombre de molécules du constituant B ($q' = \frac{N_{B'}}{N_B}$) on obtient :

$$\overline{x_n} = 1 + \frac{2}{q'}$$

Comme pour un haut polycondensat, $\overline{x_n}$ est très supérieur à 1, on peut écrire :

$$\overline{x_n} \simeq \frac{2}{q'}$$

On voit donc que le degré de polycondensation $\overline{x_n}$ est, toutes choses égales par ailleurs, inversement proportionnel à l'apport du composé monofonctionnel introduit. Cette équation n'est vraie que si le composé monofonctionnel a la même réactivité que le composé difonctionnel de même famille.

En résumé, $\overline{x_n}$ (ou la masse molaire) varie linéairement en fonction du rapport $\frac{1}{q'}$ qui exprime l'importance du composé monofonctionnel introduit.

La relation ci-dessus n'est quantitativement correcte que si l'apport de composé monofonctionnel est suffisamment élevé. Ceci est compréhensible car pour que les équations soient valables, il faut que la rupture dans la progression de la chaîne se fasse uniquement par le composé monofonctionnel. Si l'apport de composé est faible, il n'entre que pour une faible partie dans les arrêts de chaînes ; la proportion relative des arrêts de chaîne par des impuretés inconnues augmente et la relation ne reste pas longtemps linéaire.

Si la réactivité du groupement monofonctionnel diffère de

celle du monomère initial, la linéarité de la relation est quand même conservée, mais la valeur de $\overline{x_n}$ est exprimée par :

$$\overline{x_n} = \frac{2\,k_1}{k_2\ q'}$$

k_1 : constante de la vitesse de réaction entre les composés difonctionnels

k_2 : constante de la vitesse d'arrêt des chaînes par le composé monofonctionnel.

Industriellement, le maintien de la masse molaire des polyamides par rapport à une certaine limite supérieure se fait par introduction d'un monoacide (l'acide acétique est le plus utilisé).

La dépendance du degré de polycondensation par rapport à q et q' peut être utilisée pour déterminer les constantes de l'équation reliant la viscosité intrinsèque à la masse moléculaire du polycondensat.

III. Effet du degré de conversion sur la masse molaire du polycondensat

---

Il faut distinguer le degré de conversion du rendement en polycondensat. Le degré de conversion est déterminé par le nombre de sites actifs qui ont réagi. Le rendement représente la masse d'oligomère et de hauts polycondensats formés. Le rendement en polycondensat est une fonction croissante du degré de conversion.

La relation la plus importante entre la masse molaire du polycondensat et le degré de conversion repose sur le fait que les réactions élémentaires de croissance des chaînes sont indépendantes et accompagnées d'une diminution du nombre de centres actifs.

La masse moléculaire du polycondensat croit au fur et à

mesure que décroit le nombre de sites réactionnels.

L'effet du degré de conversion est étudié avant la cinétique de la polycondensation qui, en première approximation, peut être considérée comme indépendante de l'état du constituant considéré (engagé ou non dans une chaîne en croissance). Ceci résulte du fait que, dans certaines polycondensations réversibles, le degré de conversion peut être déterminé non par la cinétique de la réaction mais par son état d'équilibre. C'est pourquoi la dépendance entre la masse macromoléculaire du polycondensat et le degré de conversion peut être étudiée, en premier lieu, sans considérer la cinétique de la réaction.

Pour établir la relation entre le degré de conversion p et la masse moléculaire, considérons une série de polycondensations à des états successifs de croissance du taux de conversion.

A l'aide du tableau n° I - 1, dans lequel p représente le degré de conversion et $\overline{x_n}$ le degré de polycondensation, nous allons vérifier les relations suivantes :

$$1 - p = \left(\frac{1}{2}\right)^{n-1}$$

$$\overline{x_n} = 2^{n-1}$$

$$\overline{x_n} = \frac{1}{1 - p}$$

Tableau n° I - 1

n	p	$\overline{x}_n$	1 - p
1	0	1	1
2	0,500	2	0,500
3	0,750	4	0,250
4	0,880	8	0,120
5	0,940	16	0,060
6	0,970	32	0,030
7	0,985	64	0,015
8	0,992	128	0,008
9	0,996	256	0,004
10	0,998	512	0,002
11	0,999	1024	0,001

Chapitre II

P R E P A R A T I O N D E S S E L S

D E S D I A C I D E S E T D I A M I N E S

PREPARATION DES SELS DES DIACIDES ET DIAMINES

I. Obtention et purification des sels

I. 1. Bibliographie

Par réaction entre l'hexaméthylène diamine et un diacide, il est possible d'obtenir le monosel ou les disels (un motif diamine pour deux motifs diacide ou l'inverse) sans qu'à priori on puisse savoir lequel de ces trois sels se formera (6).

Certains auteurs, tels Pfeifer (7), Gibbs (8), Anderlini (9), ont étudié quelques-uns de ces sels.

Nous voulons obtenir des monosels de manière à avoir, après purifications, un nombre de fonctions amines libres aussi voisin que possible de celui des fonctions acides libres.

I. 2. Résultats obtenus

Nous avons observé qu'avec l'acide para amino benzoïque et l'hexaméthylène diamine, il ne se formait pas de monosel par réaction entre fonction amine de l'hexaméthylène diamine et la fonction acide de l'acide para amino benzoïque, mais un disel entre les deux fonctions amines de l'hexaméthylène diamine et deux molécules d'acide para amino benzoïque.

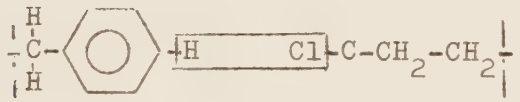
Pour faciliter sa purification, nous avons alors effectué la réaction avec le rapport 1 mole diamine / 2 moles d'amino acide.

Les analyses données dans la partie expérimentale (Ch. I § I. 2.) confirment les résultats annoncés :

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du bis (p amino benzoate) d'hexaméthylène diamonium a été enregistré pour vérifier le rapport du nombre de protons aliphatiques au nombre de protons aromatiques. Nous trouvons bien la valeur 1,5 attendue.

II. Préparation d'un diacide à partir du diphényl-1, 2 éthane et du chlorure d'adipyle.

Pour introduire dans les polyamides des motifs aromatiques on peut utiliser un amino acide aromatique (acide p. amino benzoïque par exemple) ou des diacides, ou des diamines aromatiques. A cet effet, nous avons synthétisé par condensation du diphényl - 1,2 éthane et du dichlorure de l'acide adipique un oligomère diacide qui nous permet d'introduire une structure aromatique sous forme séquencée.



II. 1. Préparation du dichlorure d'adipyle

Le dichlorure d'adipyle peut se préparer par action sur l'acide adipique soit du chlorure de thionyle (Blaise et Kohler (10) Meyer et Jaeger (11)), soit du trichlorure de phosphore (Borshe et Wolleman (12)). On peut également utiliser du pentachlorure de phosphore (Etaix (13)).

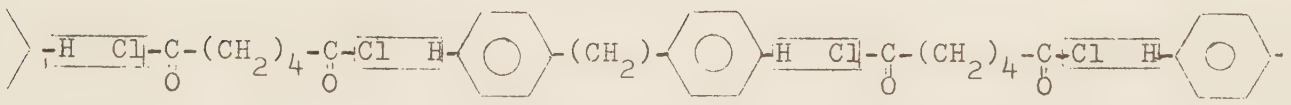
Les techniques employées sont décrites dans la partie expérimentale (Ch. I § II. 1.).

II. 2. Elaboration du diacide dérivé du diphényl - 1,2 éthane

Nous nous sommes efforcés de mettre au point une méthode

de préparation donnant une masse molaire constante pour le produit obtenu.

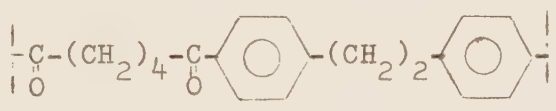
Il s'agit en fait d'une polycondensation en présence de trichlorure d'aluminium.

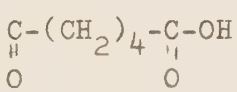


que nous voulons arrêter au stade d'oligomères de faibles masses molaires.

Notre première idée était de faire un trimère, mais l'excès de chlorure d'acide à introduire est tel (voir Kern) qu'il devient difficile de concevoir une transposition industrielle ou même semi industrielle de cette synthèse.

L'étude systématique que nous avons faite sur cette réaction montre que l'oligomère le plus facile à obtenir est un pentamère que nous noterons X_2Y où :

X représente 

Y représente H-O .... 

Nous avons mis en évidence l'influence des paramètres suivants :

- Rapport du nombre de molécules de diphényl 1,2 éthane et de dichlorure d'adipyle.

- Quantité de trichlorure d'aluminium.
- Formation complète ou non du complexe dichlorure d'adipyle trichlorure d'aluminium.
- Concentration totale des réactifs en présence.
- Temps d'introduction des réactifs.
- Vitesse d'agitation.

II. 2. 1. Influence de la stoechiométrie sur le degré $\overline{x_n}$ de polycondensation

Plus on se rapproche des conditions stoechiométriques plus les polycondensats ont une masse élevée. Pour suivre cette polycondensation, nous avons eu recours à l'anlyse élémentaire, le pourcentage de carbone des produits étant lié au degré de polycondensation $\overline{x_n}$. Cette relation est donnée par le tableau n° II - 1.

Tableau n° II - 1

Structure	C % théoriques	H % théoriques	Structure	C % théoriques	H % théoriques
X	82,16	6,89	X_5Y	79,18	6,90
Y	43,31	6,90	X_6Y	79,63	6,90
XY	71,21	6,90	X_7Y	79,97	6,90
X_2Y	75,59	6,90	$X_{10}Y$	80,59	6,90
X_3Y	77,47	6,90	$X_{16}Y$	81,18	6,90
X_4Y	78,51	6,90	$X_{100}Y$	82,15	6,90

A l'aide du tableau n° II - 1, nous pouvons tracer l'abaque nous donnant le degré $\overline{x_n}$ de polycondensation en fonction du pourcentage de carbone. Elle est donnée par le diagramme n° II - 1.

Nous allons maintenant étudier l'influence de l'excès du dichlorure d'adipyle sur le degré de polycondensation $\overline{x_n}$.

Soient :

q, le rapport du nombre de molécules de dichlorure d'adipyle au nombre de molécules du diphényl-1,2 éthane ;

p, le degré de conversion déduit de la relation

$$\overline{x_n} = \frac{1}{1 - p}$$

p', le degré de conversion déduit du nombre initial de molécules et du degré de condensation final.

Remarque : le rendement des polycondensations ayant toujours été supérieur à 95 %, calculé par rapport au diphényl-1,2 éthane, nous le prenons égal à 100 % dans la suite des calculs.

Exemple de détermination de p'

$\overline{x_n} = 5$

Pour 100 moles de diphényl-1,2 éthane, on doit utiliser 250 moles de dichlorure d'adipyle.

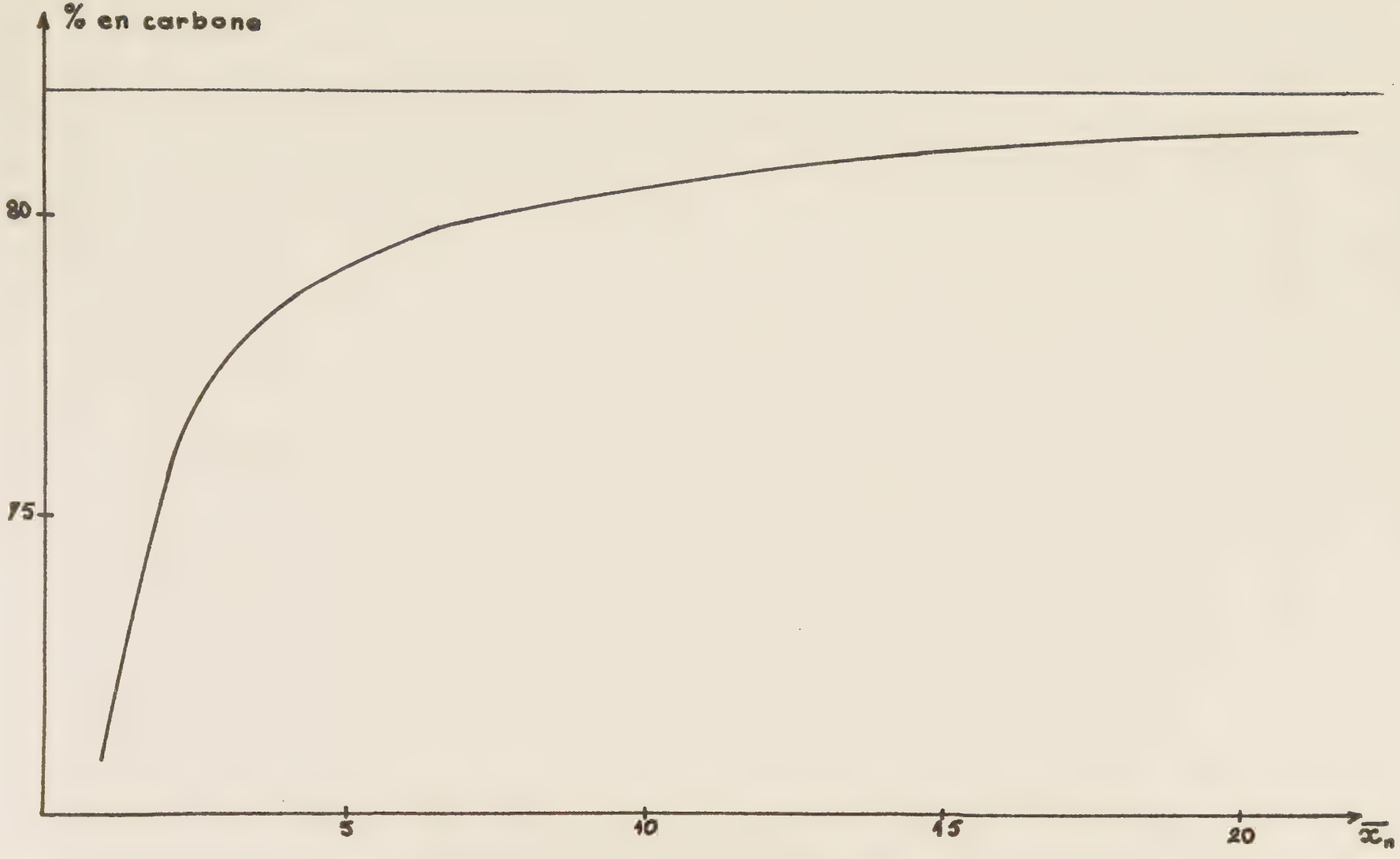
Par mole de polycondensat, nous avons consommé deux moles de diphényl-1,2 éthane et trois moles de dichlorure d'adipyle, soit huit centres actifs.

Nous formons 50 moles de polycondensat de degré 5.

Il a disparu 400 centres actifs sur 700 initiaux.

$$p' = \frac{400}{700} = 0,572$$

Diagramme II.1



Les résultats sont regroupés dans le tableau n° II - 2.

Tableau n° II - 2.

q	% moles en excès	% carbone	$\overline{x_n}$	p	p'
1	0	81,2	33	0,970	0,970
1,25	25	79,4	13	0,924	0,890
1,5	50	78,4	9	0,889	0,800
2	100	77,4	7	0,855	0,666
2,5	150	75,5	5	0,800	0,572
3	200	73,6	4 *	0,750	0,500

* Il s'agit sans aucun doute d'un mélange de polycondensats de degré 3 et 5 car l'excès de dichlorure d'adipyle est tel que les chaînes ont toutes les chances de se terminer par des groupes acides.

Reportons ces résultats sur deux courbes ; nous observons une bonne correspondance avec les travaux de Korshak (2) et Flory (5) Voir diagrammes n° II - 2 et n° II - 3. (page 18)

II. 2. 2. Influence de la quantité de trichlorure d'aluminium et de son degré d'association avec le chlorure d'adipyle.

Si nous laissons la totalité du trichlorure d'aluminium s'associer avec le dichlorure d'adipyle, nous observons (tableau n° II - 3, page 19 et diagramme n° II - 4, page 25) que la masse molaire $\overline{x_n}$ du polycondensat obtenu augmente en même temps que

Diagramme II. 2

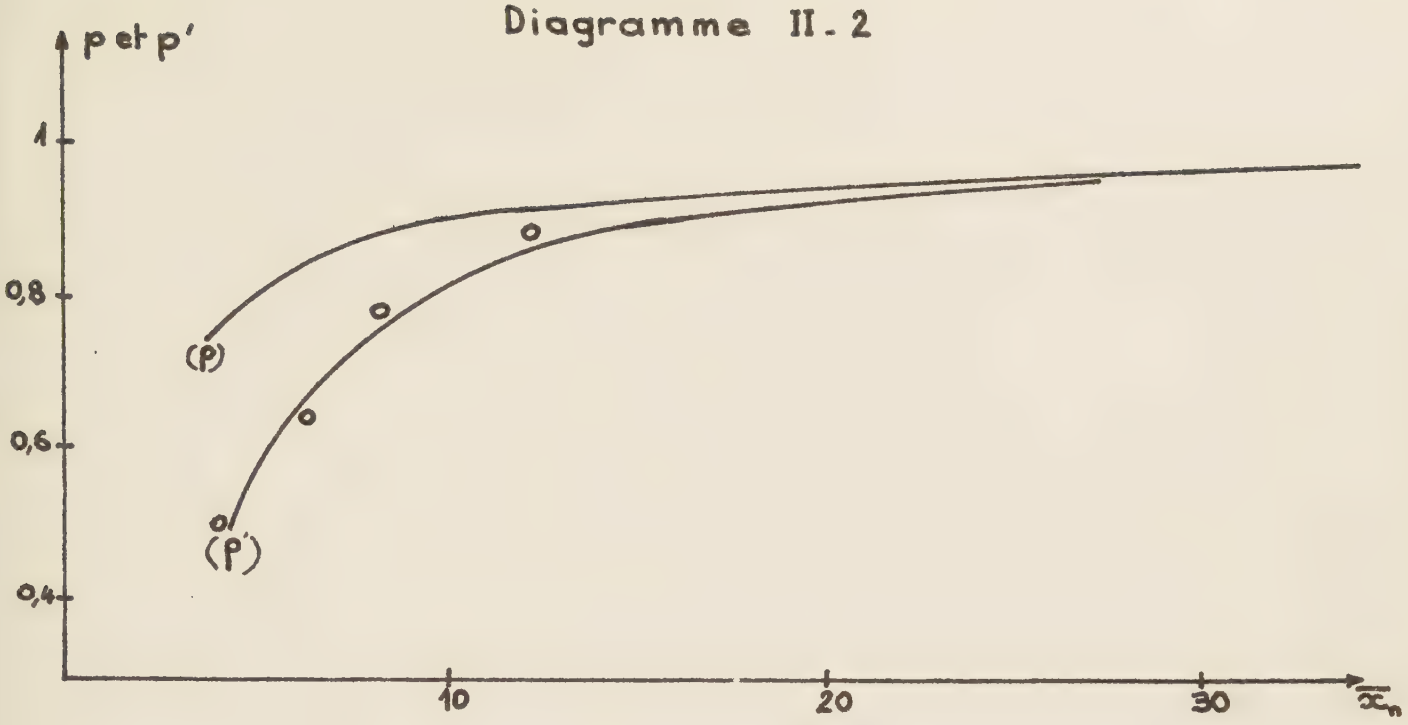
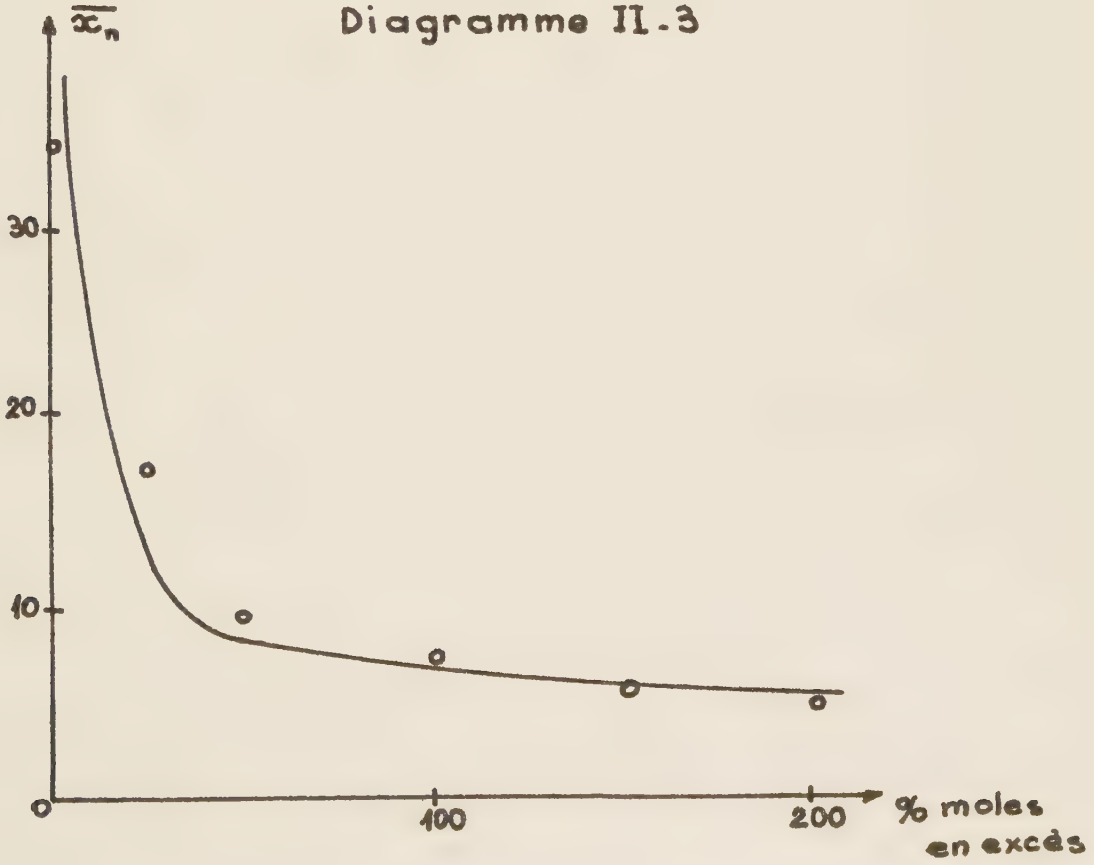


Diagramme II. 3



le rapport y = nombre de moles de trichlorure d'aluminium / nombre de moles de dichlorure d'adipyle.

Nous constatons également que la non association du trichlorure d'aluminium et du dichlorure d'adipyle entraîne toujours une dispersion du degré de polycondensation.

Tableau n° II - 3

y	% carbone	$\overline{x}_n$
0,25	73,4	4
0,50	75,7	5
0,75	79,8	15
1,00	80,6	21
1,50	79,4	12

II. 2. 3. Influence de la concentration totale en réactif et de la vitesse d'agitation

Le degré de polycondensation et sa polydispersité sont des fonctions croissantes de la concentration totale en réactifs.

Plus la vitesse d'agitation augmente, plus les concentrations locales sont homogènes entre elles et par suite plus les chances d'obtenir un degré de polycondensation constant sont augmentées.

II. 2. 4. Influence de la vitesse d'introduction du diphényl-1,2 éthane

Plus la vitesse d'introduction du diphényl 1,2 éthane est grande, plus l'homogénéisation du milieu réactant est difficile à obtenir. Nous favorisons donc la formation de polycondensats de masses molaires faibles et constantes par une introduction lente : les molécules de diphényl-1,2 éthane arrivant dans le réacteur sont alors en présence d'une concentration locale élevée en dichlorure d'adipyle. Ce phénomène peut s'inverser si l'introduction se fait très rapidement.

II. 2. 5. Méthode de préparation

De l'étude précédente sur l'influence des divers paramètres de réaction, nous avons déduit des conditions opératoires que nous avons scrupuleusement respectées lors des diverses préparations de l'oligomère. Elles sont décrites dans la partie expérimentale (Ch. I § II - 2)

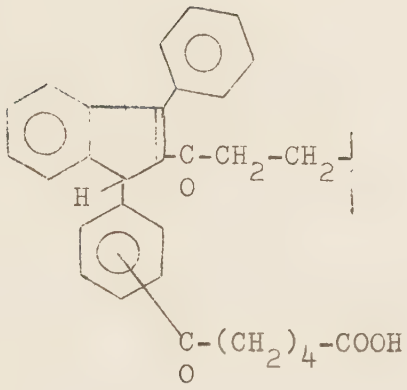
III - Préparation d'un diacide à partir du diphényl - 1,3 indène et du dichlorure d'adipyle

Dans le but d'introduire des noyaux indèniques dans les polyamides, on a préparé un diacide en condensant le diphényl - 1,3 indène avec le dichlorure de l'acide adipique de façon à obtenir un oligomère. Cette réaction a été faite en présence de trichlorure d'aluminium.

III. 1. Synthèse du diacide

La technique de préparation est décrite dans la partie expérimentale (Ch. I § III).

L'analyse du produit obtenu correspond à un diacide composé de trois motifs adipiques associés à deux motifs diphényl - 1,3 indène. On peut donc, en première hypothèse, proposer la structure suivante :



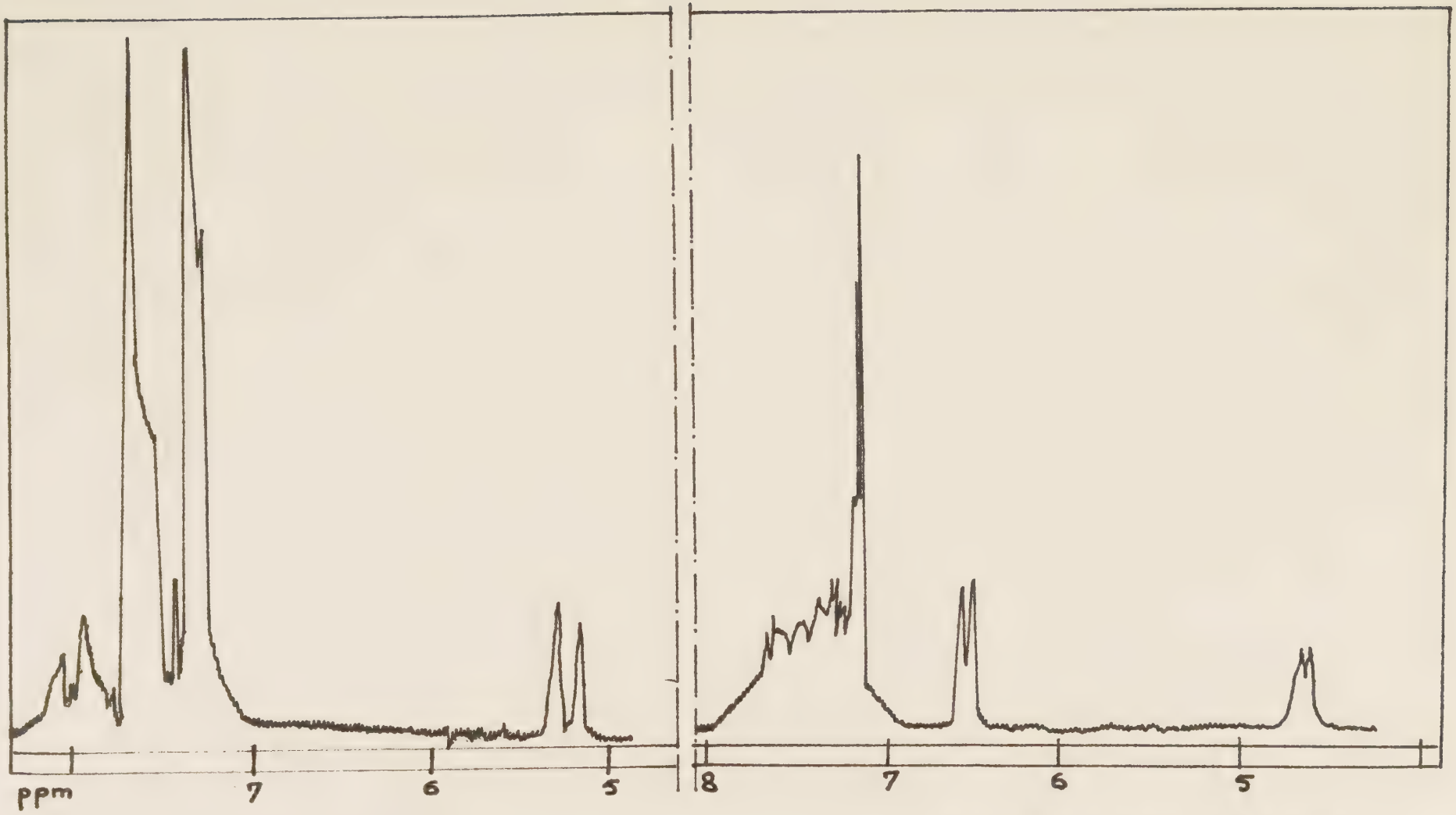
On a déterminé la masse molaire de ce corps par cryoscopie dans le camphre ; on a trouvé une masse molaire égale à 855 ± 86 (calculée 903), ce qui confirme la structure proposée.

Le spectre d'absorption infrarouge permet de caractériser les groupes oxhydriles et carbonyles non équivalents (3 pics à 1700 cm^{-1}, 1675 cm^{-1} et 1650 cm^{-1}).

Le spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN I) montre la disparition du proton en 2 de l'indène, ce qui est en accord avec la structure proposée. De plus, le dédoublement du pic relatif aux protons benzèniques montre qu'il y a eu substitution sur l'un de ces cycles

Cependant, les analyses des spectres de résonance magnétique nucléaire et d'absorption infrarouge ne permettent pas de préciser le sommet où se fait cette substitution.

Comme les polycondensats préparés à partir de ce diacide n'offrent pas d'intérêt particulier, nous n'avons pas poursuivi ultérieurement l'étude de ce composé.



Diacide dérivé du
Diphényl-1,3 indène

Diphényl-1,3 indène

RMN 1

IV. Préparation d'oligomères dérivés de l'hexaméthylène diamine et de l'acide adipique et terminés par des fonctions amines.

Nous voulons introduire des séquences polyamides - 6,6 dans des polycondensats préparés avec des diacides du type de l'acide adipique. Pour cela, nous utilisons de courtes chaînes terminées par des fonctions amines aux deux extrémités.

Nous nous proposons également d'étudier l'influence de la longueur de la séquence ainsi introduite sur les résultats de polycondensation et les propriétés du polycondensat.

Après de nombreux essais faits avec des concentrations d'hexaméthylène diamine et à des températures différentes, nous avons renoncé à partir du diadipate d'hexaméthylène diamonium. Ce sel, par deshydratation, nous aurait conduit d'une manière certaine à un trimère AB dans lequel les lettres A et B désignent respectivement :

A : $H .... \underset{\underset{H}{|}}{N}-(CH_2)_6-NH_2$

B : $\left|\underset{\underset{H}{|}}{N}-(CH_2)_6-\underset{\underset{H}{|}}{N}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\right|$

IV. 1. Préparation de AB

Nous avons en conséquence cherché à obtenir ce trimère sans passer d'une manière formelle par l'état de sel. Nous nous sommes arrêtés à une méthode de préparation semblable à celle utilisée par la synthèse du diacide précédent et décrite dans la partie expérimentale.(Ch. I § IV - 1).

IV. 2. Préparation des chaînes AB_2

La synthèse de ces chaînes pour lesquelles A et B ont la même valeur que précédemment est décrite dans la partie expérimentale (Ch. I § IV - 2).

IV. 3. Préparation d'un polyamide 6,6 par polycondensation d'acide adipique et d'hexaméthylène diamine en présence d'un excès de 10 % d'hexaméthylène diamine.

Là encore, nous pouvons affirmer que les chaînes sont terminées par des fonctions amines ; cependant, la détermination des masses moléculaires ne pouvant plus se faire par cryoscopie, il faut utiliser la viscométrie.

Nous trouvons $[\eta] = 0,87$

de la relation $[\eta] = 11.10^{-4} [M]^{0,72}$

nous tirons $M = 5\,600$ g, ce qui conduit à un degré de polycondensation $\overline{x_n}$ voisin de 25.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec la courbe théorique (Ch. I. 1). On voit sur le diagramme n° II - 5 qu'il y a une bonne concordance.

V. Autre vérification du degré de polycondensation $\overline{x_n}$ des di et tétramides formés

---

Nous avons vu que le respect de la stoechiométrie dans une réaction de polycondensation est fondamental si on veut obtenir un degré de polycondensation $\overline{x_n}$ aussi élevé que possible. Nous allons utiliser cette propriété pour vérifier que nous avons bien obtenu un trimère et un pentamère.

Pour le corps AB, nous allons supposer successivement qu'il s'agit d'un monomère, d'un trimère et d'un pentamère de masses moléculaires respectives 116, 342, 568 g.

Nous faisons alors trois polycondensations en mélangeant intimement 0,05 mole d'acide adipique avec respectivement 5,80 g (0,017 mole) 17,10 g (0,050 mole), 28,40 g (0,083 mole) de la diamine préparée.

Diagramme II.4

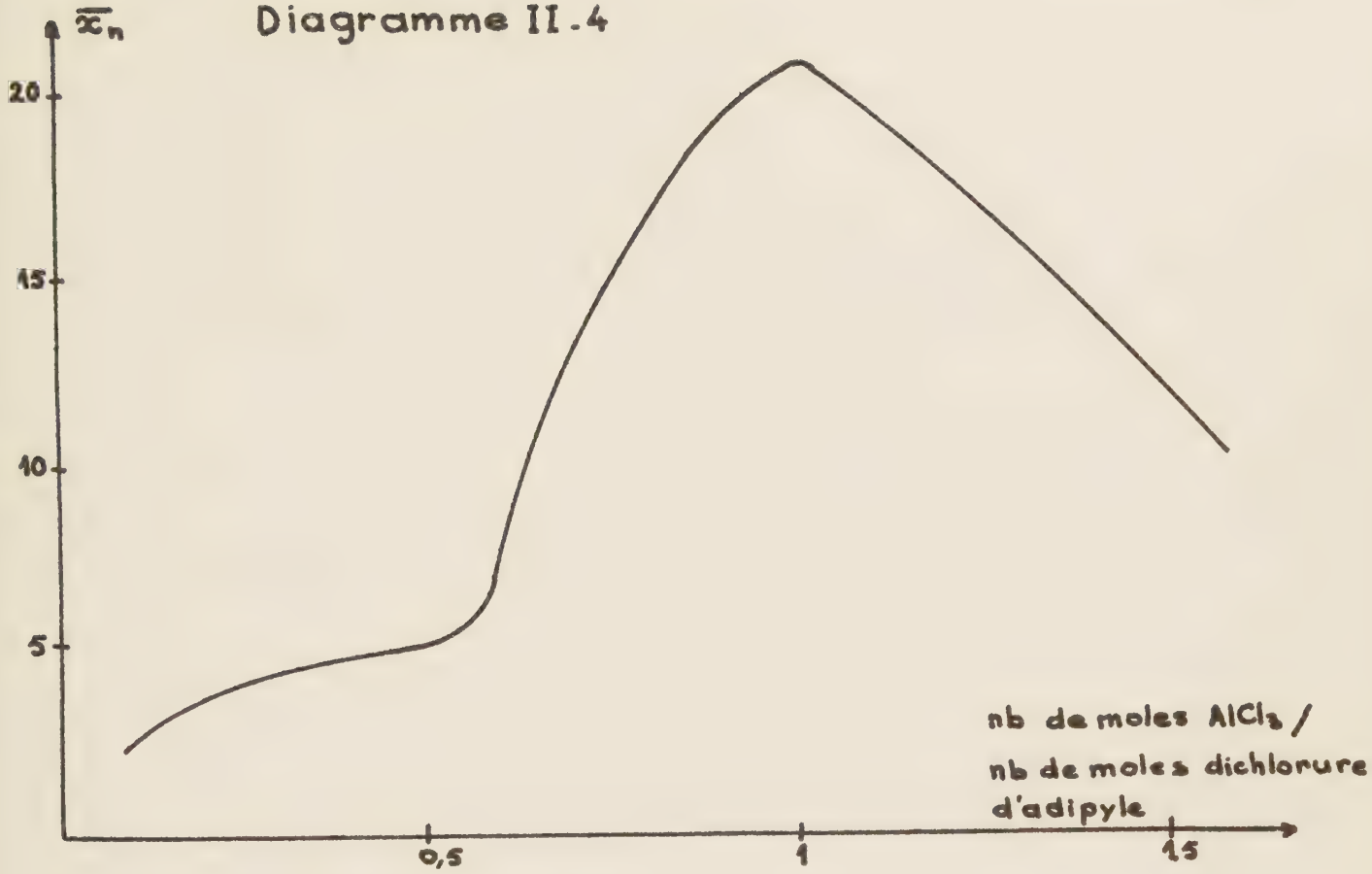
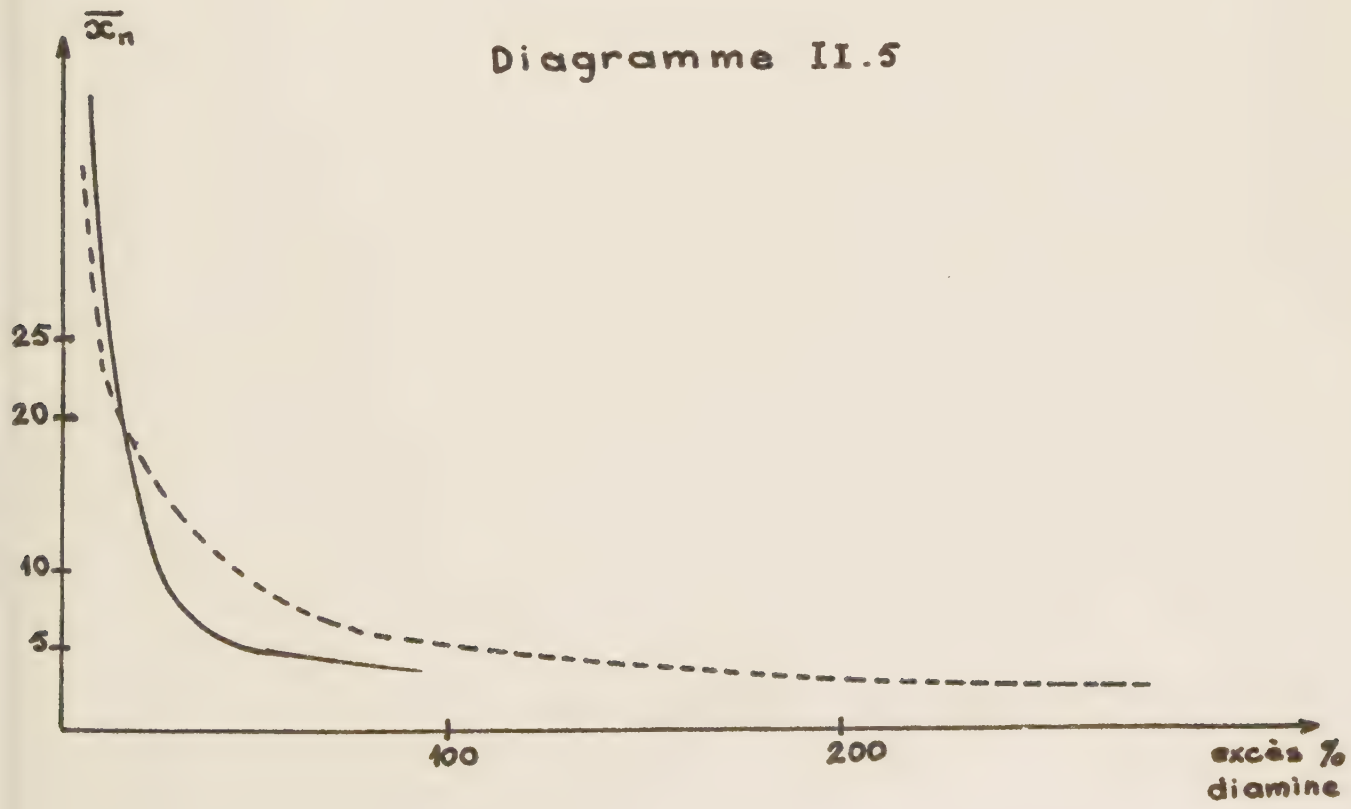


Diagramme II.5



Nous obtenons des viscosités intrinsèques respectivement égales à 0,56, 1,78 et 0,67.

Ceci confirme que nous avons bien affaire à un trimère.

Pour le corps AB_2, nous allons supposer successivement qu'il s'agit d'un trimère, d'un pentamère et d'un heptamère de masses moléculaires respectives 342, 568, 794 g.

Nous faisons à nouveau trois polycondensations en mélangeant intimement 0,05 mole d'acide adipique avec respectivement 17,10 g (0,03 mole) 28,4 g (0,05 mole) 39,7 g (0,07 mole) de la diamine préparée.

Nous obtenons des viscosités intrinsèques respectivement égales à 0,53, 2,1 et 0,63.

Ceci confirme que nous avons bien affaire à un pentamère.

Chapitre III

S Y N T H E S E D E C O P O L Y A M I D E S R E N F E R M A N T D E S C Y C L E S B E N Z E N I Q U E S

SYNTHESE DE COPOLYAMIDES RENFERMANT DES CYCLES BENZENIQUES

I. Généralités

Le noyau benzénique peut être introduit dans un copolyamide par l'intermédiaire d'un diacide ou d'une diamine aromatiques ou encore en utilisant un amino acide aromatique.

Nous avons utilisé trois types de motifs aromatiques :

- l'acide para amino benzoïque
- les diacides dont la préparation est décrite dans le chapitre II :
  - . les diacides dérivés du diphényl - 1,2 éthane
  - . le diacide dérivé du diphényl - 1,3 indène.

Nous avons introduit ces motifs à cycles benzéniques dans des chaînes de polyamides en mélangeant les monomères précédents avec des diacides aliphatiques dont la condensation en atomes de carbone est comprise entre 6 et 12 et de l'hexaméthylène diamine.

Nous étudierons d'une part l'influence des cycles benzéniques répartis le long d'une chaîne aliphatique et d'autre part, pour une même fraction molaire de cycles benzéniques inclus dans une chaîne, l'influence du nombre de motifs $-CH_2-$ compris entre deux fonctions acides aliphatiques consécutives.

II. Etude des différentes méthodes d'introduction du motif aromatique

II. 1. Polycondensations et copolycondensations sous pression

II. 1.1. Introduction de l'acide para amino benzoïque

II. 1. 1. 1. à l'état d'amino acide :

a) dans un mélange équimolaire de diacide aliphatique et d'hexaméthylène diamine

b) dans le sel formé par le diacide aliphatique et l'hexaméthylène diamine

c) dans un mélange d'oligomères aliphatiques dont les chaînes sont terminées par deux fonctions amines et du diacide correspondant en respectant toujours la relation : une fonction amine par fonction acide.

II. 1. 1. 2. à l'état de bis p. amino benzoate d'hexaméthylène diamonium :

a) dans un mélange de diacide aliphatique et d'hexaméthylène diamine

b) dans le sel formé par le diacide aliphatique et l'hexaméthylène diamine.

II. 1. 2. Introduction des diacides préparés au chapitre II

Les diacides dérivés du diphényl - 1,2 éthane et du diphényl - 1,3 indène ont été introduits dans :

II. 1. 2. 1. un mélange de diacide aliphatique et d'hexaméthylène diamine

II. 1. 2. 2. un mélange d'oligomères aliphatiques dont les chaînes sont terminées par deux fonctions amines et du diacide correspondant, de manière à toujours avoir une fonction acide par fonction amine.

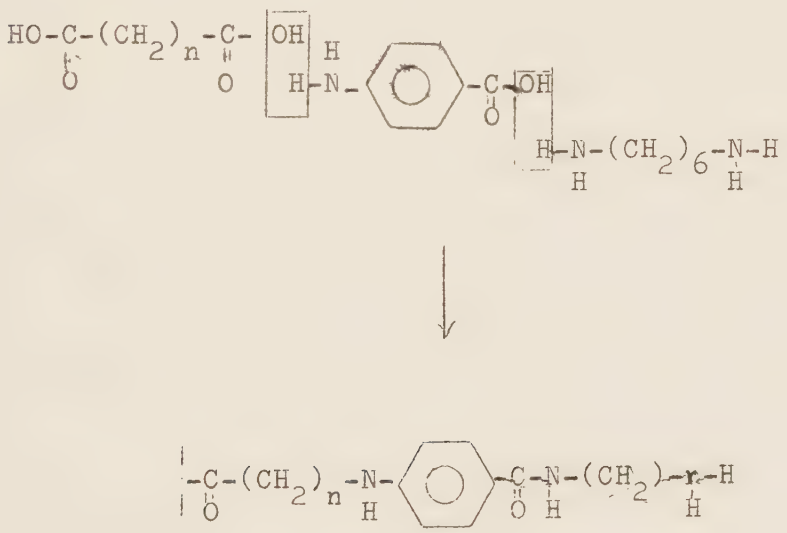
II. 2. Polycondensations et copolycondensations sous vide

Dans cette série, nous avons étudié l'introduction d'acide para amino benzoïque dans un mélangedediacide aliphatique et d'hexaméthylène diamine.

III. Copolycondensation de l'acide para amino benzoïque avec un mélange équimoléculaire de diacide aliphatique et d'hexaméthylène diamine (II. 1. 1. 1. a et II. 2.)

III. 1. Principe

Théoriquement, l'acide para amino benzoïque s'intercale par polycondensation dans le motif structural du polyamide 6/ n+2 de la manière suivante :



Il y a lieu d'envisager les possibilités suivantes :

a) répartition régulière (non statistique) du cycle rigide le long de la chaîne du polyamide 6/ n+2

b) répartition irrégulière statistique de ce cycle rigide le long de la chaîne.

c) présence de plusieurs de ces cycles rigides accolés

les uns aux autres.

d) fixation de cycles aromatiques uniquement en bout de chaîne du polyamide aliphatique.

Nous essaierons, au cours de l'exploitation des résultats, de montrer quels sont les enchaînements les plus probables.

III. 2. Mesures physiques

Dans les tableaux n° III - 1 à III - 4 et les diagrammes III- 2 à III- 5, nous avons regroupé les mesures physiques qui ont été faites sur les copolycondensats obtenus.

III. 2. 1. Etude des pourcentages en acide para amino benzoïques introduits dans la chaîne polyamide

III. 2. 1. 1. par spectrographie infrarouge :

Les fractions molaires d'acide para amino benzoïque en fonction desquelles nous ferons notre étude sont celles du mélange de départ. Elles ont été déterminées par pesée au moment de la préparation de ces mélanges. Il eût été souhaitable de pouvoir parler du pourcentage introduit réellement dans la substance macromoléculaire obtenue, mais tous les essais de dosage par spectrographie infrarouge se sont révélés infructueux.

a) nous ne pouvons envisager de faire une étude des polyamides en solution dans l'acide formique à 90 % en raison de la fragilité des fenêtres de cellule.

b) les difficultés de broyage des polycondensats empêchent toute mesure valable par inclusion dans une pastille de bromure de potassium. En effet, la taille des particules de polycondensat obtenues après plusieurs heures de broyage est telle que quelques grains seulement constituent la prise d'essai utilisée. Dans ces conditions, elle ne peut absolument pas être considérée comme représentative.

De plus, la mauvaise répartition des grains dans la

pastille ne permet pas d'obtenir l'ensemble homogène exigé pour faire des dosages par spectrographie infrarouge.

De très nombreux essais faits sur l'ensemble des polyamides que nous avons préparés ont confirmé ce que la taille des grains laissait prévoir.

c) une dernière méthode a été envisagée, la préparation de films à partir de polyamides en grain. Nous avons obtenu par étalement (montée en température sous pression) des films donnant de bons spectres infrarouge. Malheureusement, nous n'avons jamais pu obtenir un film d'épaiseur constante et encore moins deux films d'épaisseur égale. Là encore, la méthode ne s'est pas révélée valable pour déterminer les faibles variations de la teneur en cycles benzéniques des chaînes polyamides formées.

III. 2. 1. 2. Utilisation de l'analyse élémentaire :

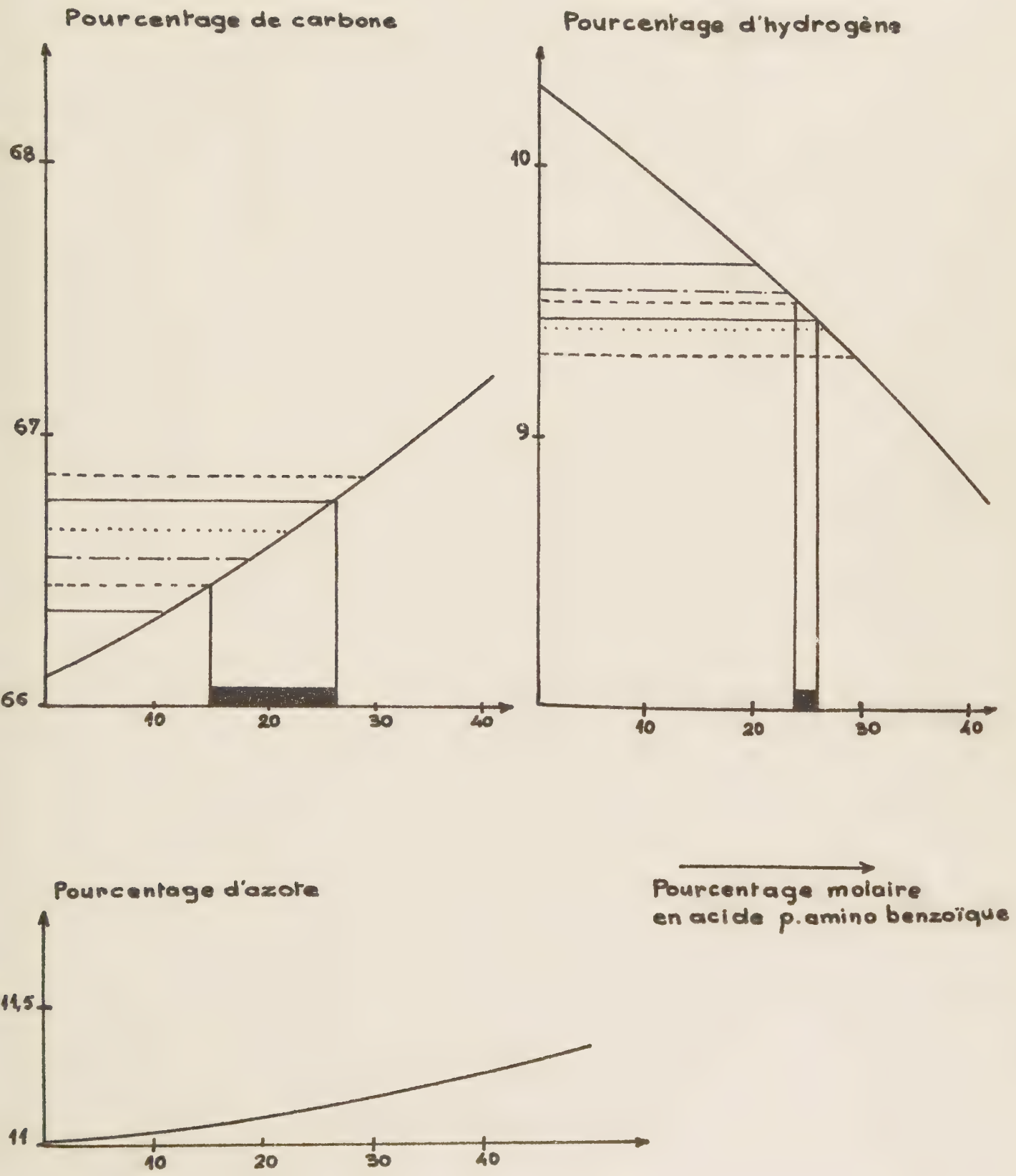
La nécessité de prélever de petits échantillons pour la microanalyse nous a fait retrouver les difficultés rencontrées pour les dosages par spectrographie infrarouge.

Cette difficulté de prélèvement d'un échantillon représentatif (taille de grains de polyamide) jointe aux erreurs dues à l'analyseur $\pm$ 0,2 % sur le carbone, $\pm$ 0,1 sur l'hydrogène et $\pm$ 0,25 à 0,4 % sur l'azote nous a empêché d'utiliser de manière valable cette méthode d'investigation.

Sur les courbes (diagramme III - 1) représentant les variations des pourcentages de carbone, azote et hydrogène des divers polyamides, de la série dérivée du diacide en C_8, en fonction du pourcentage molaire en acide para amino benzoïque, nous avons reporté les résultats des analyses de deux prélèvements faits sur un même échantillon de polyamide.

On constate que les résultats de l'analyse concernant le pourcentage en azote sont totalement inexploitables, étant donné

Diagramme III.1



la faible variation de cette valeur en fonction de la teneur en acide para amino benzoïque.

D'autre part, en ne tenant compte que des pourcentages d'hydrogène et de carbone, on obtient la teneur en motifs para amino benzoïque inclus à 3 % près, ce qui ne peut être d'aucune utilité puisqu'on constate des variations brusques de propriétés physiques pour des variations de teneur en acide para amino benzoïque de l'ordre de 1 %.

III. 2. 2. Viscosimétrie - Température de fusion - Thermogrammes

Les détails techniques sont donnés dans la partie expérimentale (Ch. VI - B).

En ce qui concerne les thermogrammes, nous nous bornons dans les tableaux suivants à indiquer les températures entre lesquelles disparaît l'eau incluse, la température à laquelle la perte de masse devient supérieure à 1 % par augmentation de 10° C et les températures correspondantes à 5, 10, 20, 50, 60, 80 % de perte de masse.

III. 2. 3. Rendement

Le rendement ρ est calculé de la manière suivante. On calcule pour un degré de conversion p égal à 100 % et compte tenu de la perte théorique en eau la masse de polycondensat à obtenir, M.

On mesure la masse m de polycondensat réellement obtenue.

$$\rho = \frac{m}{M} \times 100$$

Tableau III - 1 Diacide en C_6

Diamine en C_6

Acide para amino benzoïque

% APAB	pertes 1%/10°C	% pertes						perte de l'eau incluse		température de fusion	ρ	$[\eta]$
		5	10	20	50	60	80	θ_i	θ_f			
0	370	385	402	416	432	436	445	140	240	260 - 262	100	1,13
1	370	386	403	417	433	437	446	140	230	260 - 263	100	1,17
2	370	389	404	418	435	439	447	150	240	259 - 262	99	1,38
3	370	392	408	420	437	441	448	150	240	260 - 261	99	1,40
4	380	397	410	423	440	445	451	150	250	259 - 262	98	1,56
5	420	425	428	435	452	456	462	160	250	262 - 264	98	1,60
6	395	41)	422	433	448	452	459	140	240	260 - 262	97	1,40
10	390	405	413	423	439	444	450	140	230	260 - 262	96	0,86
30	385	398	410	420	436	440	450	150	220	258 - 260	80	0,57
50	375	388	406	420	434	438	448	130	220	240 - 243	65	0,34
70	360	377	396	410	425	429	438	140	230	220 - 221	45	0,32
90	342	365	382	395	410	415	422	140	230	205 - 208	25	0,19

Diagramme III 2

Diacide en C_6
Diamine en C_6
Acide p.amino benzoïque

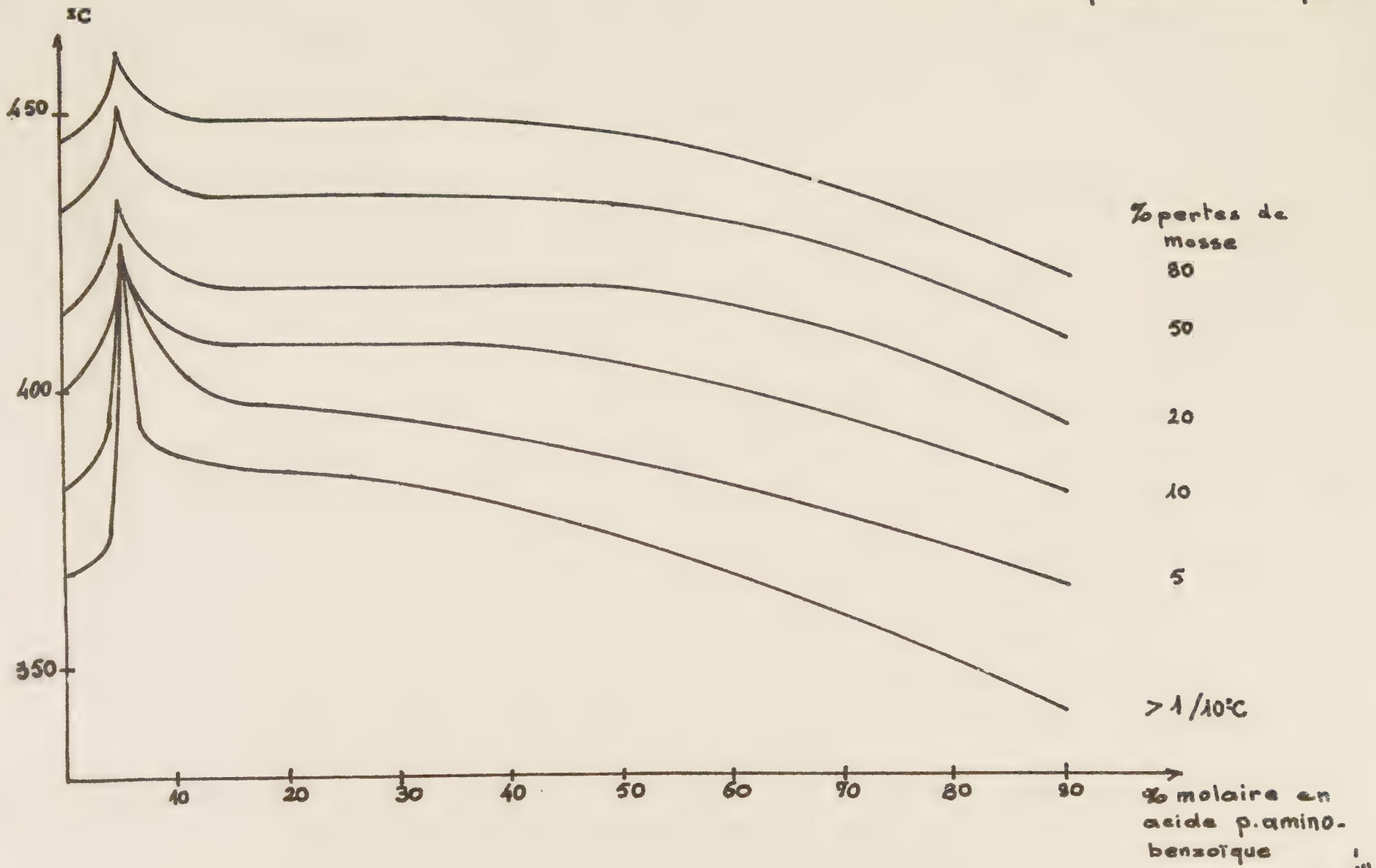


Tableau III - 2 Diacide en C_8
Diamine en C_6
Acide para amino benzoïque

% APAB	pertes ⩾ 1%/10°C	% pertes						perte de l'eau incluse		Température de fusion	$\bar{P}_n$	$[\eta]$
		5	10	20	50	60	80	θ_i	θ_f			
0	395	423	433	442	453	454	459	140	240	234 - 240	99	1,01
1	400	422	432	440	448	450	458	140	240	235 - 237	99	1,10
2	405	425	433	439	449	451	457	140	240	236 - 237	99	1,10
3	408	428	436	442	451	452	458	150	240	235 - 237	96	1,15
4	419	442	450	457	467	469	474	150	230	236 - 238	95	1,19
5	400	425	439	443	452	453	461	140	230	235 - 238	92	0,60
6	398	424	438	442	450	451	460	130	220	234 - 238	91	0,56
10	392	420	435	441	449	450	459	130	230	234 - 237	90	0,47
30	385	408	428	438	447	449	456	130	220	222 - 225	78	0,29
50	385	401	417	434	445	446	453	130	230	214 - 215	57	0,20

Diagramme III 3

Diacide en C8
Diamine en C6
Acide p. amino benzoïque

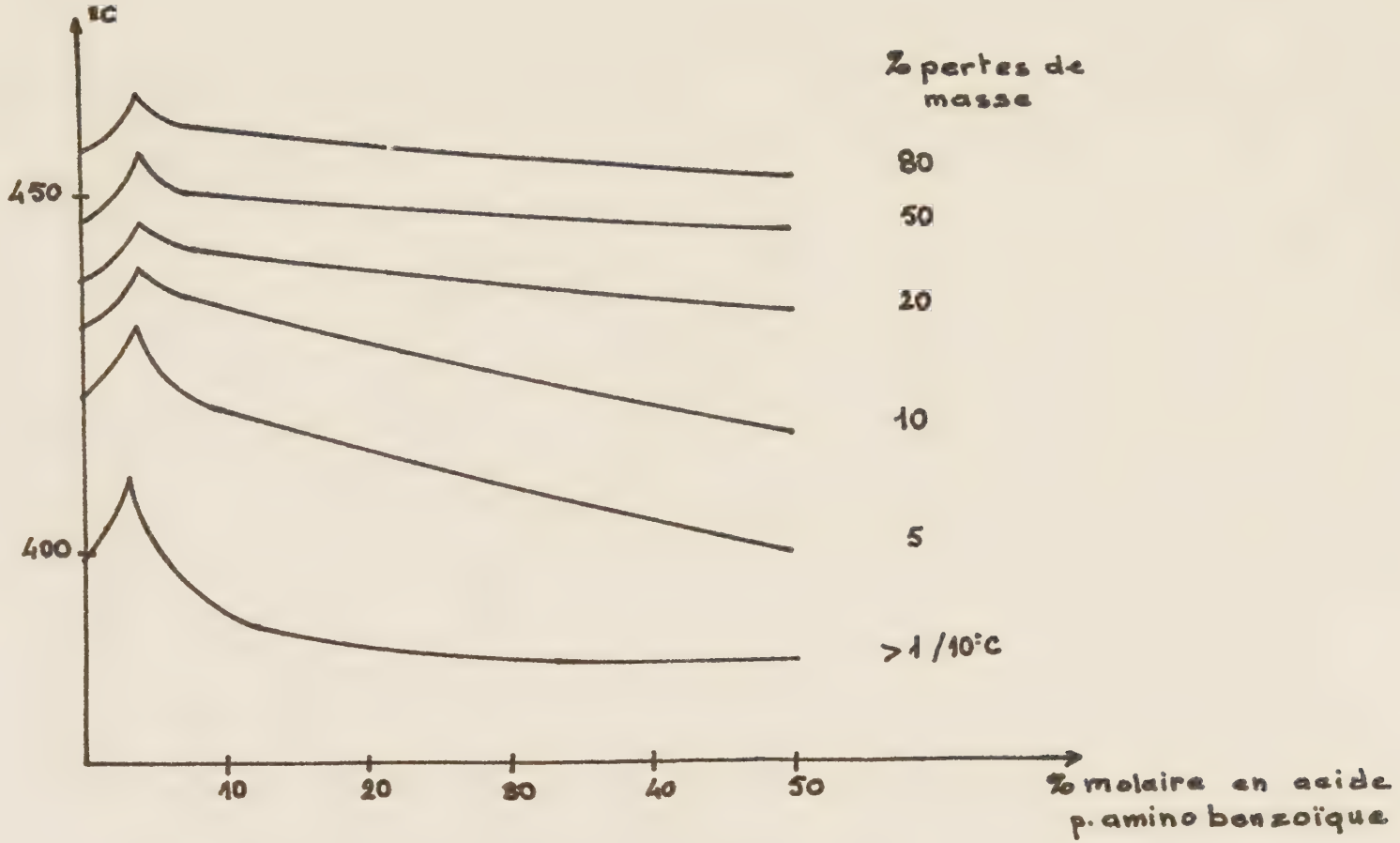


Tableau III - 3 Diacide en C_{10}
Diamine en C_6
Acide para amino benzoïque

% APAB	pertes ≥ 1%/10°C	% pertes						perte de l'eau incluse		Température de fusion	ρ	[η]
		5	10	20	50	60	80	θ_c	θ_f			
0	387	417	438	446	460	462	467	130	220	221 - 224	99	0,71
1	395	425	440	447	461	463	468	130	230	217 - 220	99	0,76
2	405	435	444	451	462	464	469	140	240	218 - 221	99	0,80
3	405	432	441	449	461	463	468	150	240	217 - 220	98	0,85
4	400	430	438	445	460	462	467	140	230	215 - 217	98	0,84
5	398	428	435	444	459	461	466	130	220	214 - 216	98	0,71
6	394	427	434	443	458	460	466	140	230	213 - 215	96	0,67
10	390	420	431	440	456	458	464	140	230	210 - 212	90	0,52
30	371	406	429	440	450	452	459	150	220	208 - 211	85	0,29
50	370	404	427	440	450	452	458	140	200	200 - 203	67	0,17
70	370	404	427	440	451	453	460	130	190	170 - 174	50	0,14

Diagramme III 4

Diacide en C_{10}
Diamine en C_6
Acide p. amino benzoïque

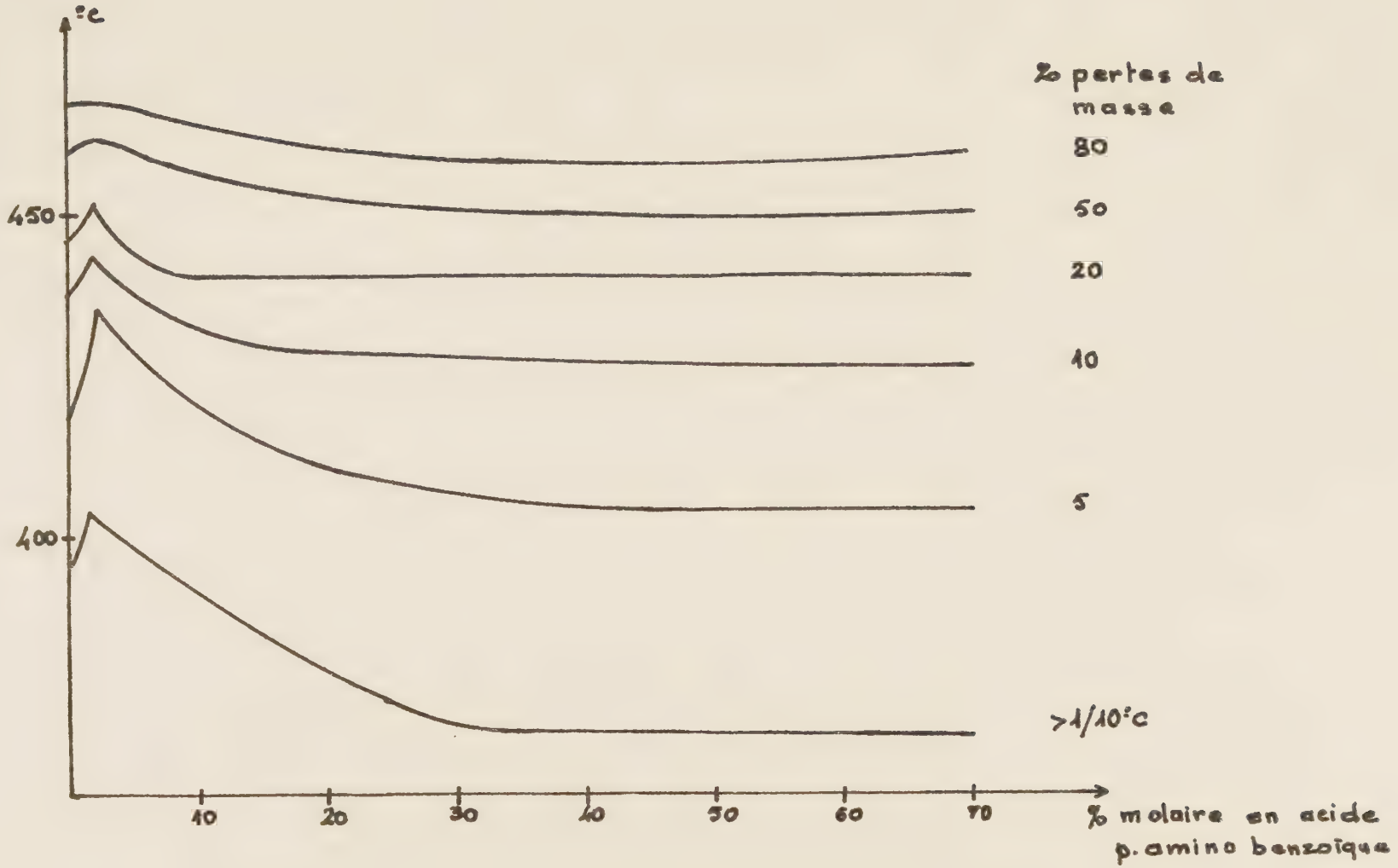
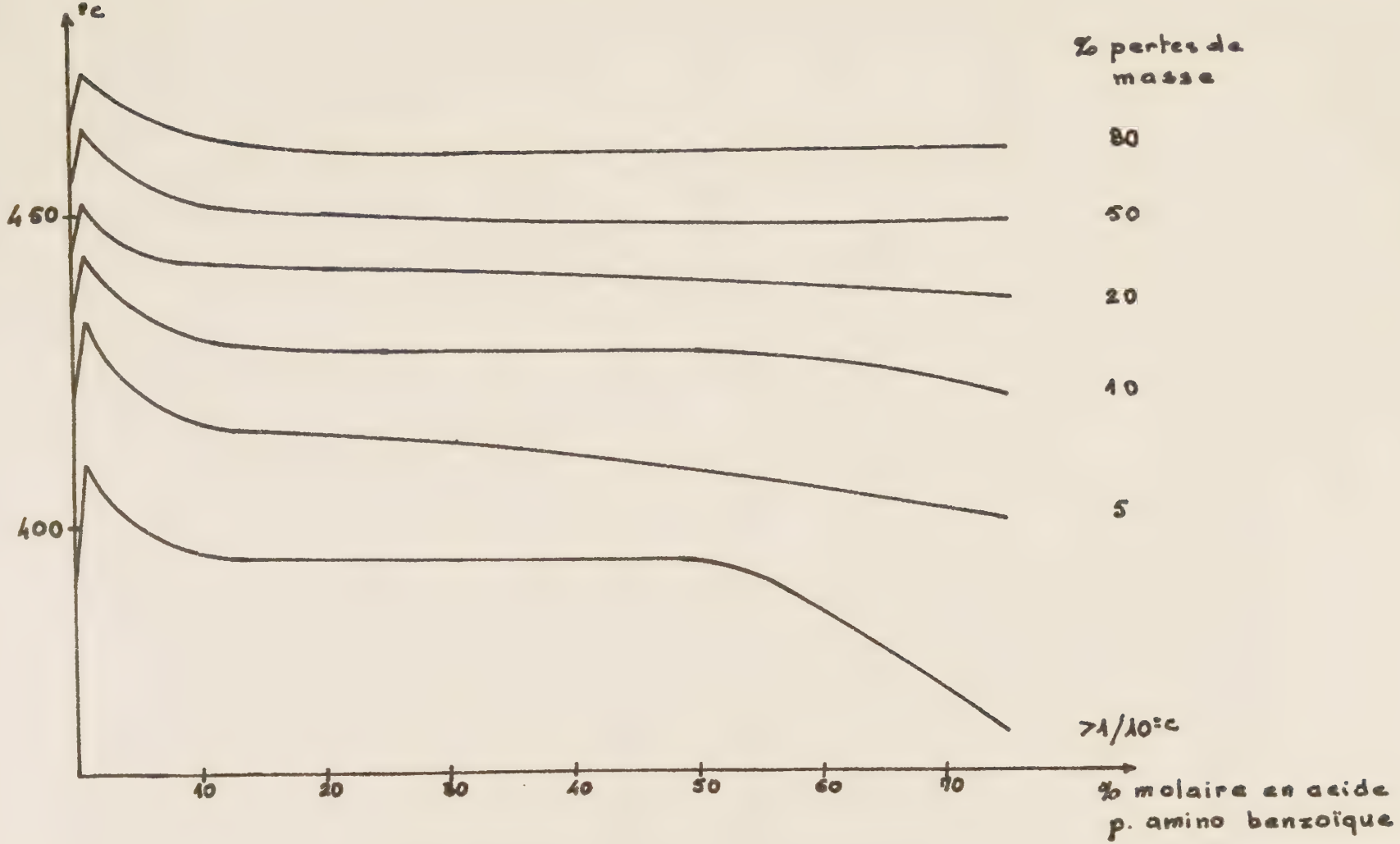


Tableau III - 4 . Diacide en C_{12}
Diamine en C_6
Acide para amino benzoïque

% APAB	pertes > 1%/10°C	% pertes						perte de l'eau incluse		Température de fusion	ρ	[η]
		5	10	20	50	60	80	θ_i	θ_f			
0	390	420	434	443	455	457	464	130	240	216 - 219	100	0,47
1	410	433	443	451	464	467	472	140	230	217 - 219	100	0,54
2	406	427	440	448	460	462	470	150	240	212 - 216	100	0,42
3	403	424	438	446	457	459	468	150	240	211 - 215	100	0,38
4	401	421	436	444	456	458	467	130	230	209 - 213	100	0,37
5	399	420	434	443	454	457	466	130	230	211 - 213	100	0,34
6	398	419	433	443	454	456	465	140	230	210 - 212	100	0,32
10	396	417	430	442	452	454	463	150	220	209 - 212	100	0,24
30	395	413	429	441	449	451	460	150	210	198 - 202	91	0,17
50	389	410	429	438	448	450	460	130	200	188 - 191	73	0,12
70	365	400	422	438	449	451	460	130	200	169 - 172	52	0,11

Diagramme III 5

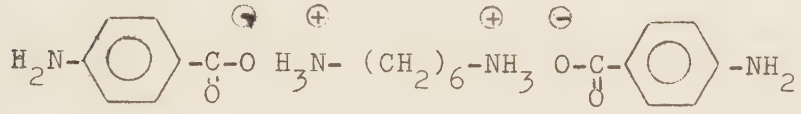
Diacide en C_{12}
Diamine en C_6
Acide p.aminobenzoïque



IV. Copolycondensation du bis para amino benzoate d'hexaméthylène diamonium avec l'hexaméthylène diamine et un diacide aliphatique (II. 1. 1. 2. a).

IV. 1. Détermination des divers produits à introduire dans l'échantillon pour satisfaire la stoechiométrie des fonctions acide et amine.

A chaque molécule de bis para amino benzoate d'hexaméthylène diamonium



correspondent deux noyaux benzéniques et une molécule d'hexaméthylène diamine.

Soit x la teneur molaire en acide para amino benzoïque pour 100 moles, on aura :

$\frac{x}{2}$ moles de bis para amino benzoate d'hexaméthylène diamonium

x moles d'acide para amino benzoïque

$\frac{x}{2}$ moles d'hexaméthylène diamine.

Pour que la stoechiométrie de la réaction soit satisfaite, on doit introduire dans le mélange :

$50 - x - \frac{x}{2}$ moles d'hexaméthylène diamine

$50 - x$ moles de diacide en C_{n+2}

IV. 2. Principe

L'acide para amino benzoïque va s'intercaler dans la chaîne polyamide par condensation avec élimination de molécules d'eau. A la différence du cas précédent, il y aura une restriction aux possibilités de répartition des motifs aromatiques dans la

chaîne. En effet, l'acide para amino benzoïque étant introduit sous forme de bis para amino benzoate d'hexaméthylène diamonium, on ne pourra plus avoir deux motifs acide para amino benzoïque consécutifs, tous ces motifs n'ont plus que leur fonction amine de libre.

IV. 3. Mesures physiques effectuées

Les résultats donnés par les tableaux III - 5 à III - 8 étant sensiblement identiques aux précédents, les courbes n'ont pas été tracées.

Tableau III - 5 Diacide en C_6

Diamine en C_6

Bis p. amino bnezoate d'hexaméthylène diamonium

% APAB	pertes ≥ 1%/10°C	% pertes						perte de l'eau incluse		Température de fusion	ρ	[η]
		5	10	20	50	60	80	θ_i	θ_f			
0	370	385	402	416	432	436	445	140	240	260 - 262	100	1,13
1	371	387	404	417	433	437	446	140	230	261 - 262	100	1,19
2	371	389	405	418	435	439	447	150	230	260 - 262	99	1,39
3	372	393	408	420	439	441	449	150	240	260 - 261	99	1,42
4	383	398	412	423	440	446	452	150	240	259 - 262	98	1,58
5	421	429	433	436	452	456	463	150	250	262 - 265	98	1,62
6	394	419	422	433	448	452	459	140	240	260 - 262	07	1,42
10	390	405	413	423	441	444	451	140	230	260 - 262	95	0,86
30	385	399	411	421	438	441	451	130	220	258 - 260	80	0,55
50	375	388	406	420	435	438	449	130	230	240 - 243	65	0,32
70	360	379	398	411	426	429	439	140	230	220 - 221	47	0,31
90	345	367	383	396	412	417	423	140	210	205 - 209	27	0,21

Tableau III - 6 Diacide en C_8

Diamine en C_6

Bis p. amino benzoate d'hexaméthylène diamonium

% APAB	pertes ➘ 1%/10°C	% pertes						perte de l'eau incluse		Température de fusion	ρ	[η]
		5	10	20	50	60	80	θ.	θ ρ			
0	395	415	430	436	447	449	455	140	240	231 - 235	99	1,02
1	398	418	430	437	448	450	456	140	230	235 - 237	98	1,11
2	401	420	431	439	449	451	457	150	240	234 - 236	98	1,20
3	407	422	432	440	450	453	458	150	240	235 - 237	98	1,30
4	413	423	431	441	451	453	459	140	230	235 - 237	98	0,81
5	390	420	431	440	450	452	458	140	220	234 - 236	95	0,60
6	389	419	431	440	449	451	457	130	230	233 - 235	95	0,57
10	388	417	430	439	448	450	457	130	220	233 - 235	91	0,48
30	383	405	428	438	447	449	455	140	230	224 - 226	78	0,30
50	381	390	416	433	447	449	455	130	230	217 - 218	60	0,19

Tableau III - 7 Diacide en C_{10}

Diamine en C_6

Bis p. amino benzoate d'hexaméthylène diamonium

% APAB	pertes ⩾ 1%/10°C	% pertes						perte de l'eau incluse		Température de fusion	η	[η]
		5	10	20	50	60	80	θ_i	θ_f			
0	396	418	438	446	460	462	467	130	240	222 - 224	99	0,72
1	396	425	440	447	462	464	468	140	230	218 - 221	99	0,76
2	405	437	445	453	465	467	469	140	240	218 - 222	99	0,81
3	403	432	441	449	463	465	467	150	250	217 - 220	98	0,85
4	401	430	438	446	461	464	467	140	230	215 - 217	98	0,79
5	397	429	436	445	460	462	466	140	230	214 - 216	98	0,71
6	394	427	435	443	459	461	465	140	240	213 - 216	96	0,68
10	390	420	431	441	456	459	464	130	220	211 - 213	90	0,53
30	372	406	429	440	450	452	459	130	220	207 - 210	86	0,30
50	371	405	427	440	450	452	458	140	210	200 - 202	70	0,21
70	369	404	427	439	450	451	460	140	200	170 - 173	52	

Tableau III - 8 Diacide en C_{12}

Diamine en C_6

Bis p. amino benzoate d'hexaméthylène diamonium

% APAB	pertes ⇒ 1%:10°C	% pertes						perte de l'eau incluse		Température de fusion	ρ	[η]
		5	10	20	50	60	80	θ_i	θ_f			
0	390	420	434	444	455	458	465	140	240	217-219	100	0,48
1	410	435	443	451	465	468	473	140	240	217-221	100	0,57
2	405	427	441	449	460	461	470	130	230	213-215	100	0,42
3	403	425	439	446	456	459	469	150	240	211-215	100	0,40
4	401	422	436	444	456	457	467	140	230	209-211	100	0,37
5	398	420	434	443	454	457	466	130	240	208-211	100	0,35
6	397	419	435	442	454	456	465	140	240	210-212	100	0,33
10	396	418	431	441	452	454	463	140	230	209-210	99	0,27
30	395	413	429	440	449	451	461	130	220	199-201	95	0,17
50	390	410	428	439	449	450	460	140	200	188-191	73	0,12
70	370	402	423	439	449	451	460	150	240	169-172	54	0,10

V. Copolycondensation de l'acide para amino benzoïque avec les sels formés à partir d'hexaméthylène diamine et les diacides en C_{n+2} (II. 1. 1. 1. b)

V. 1. Détermination des diverses quantités de produit à introduire dans l'échantillon

C'est ici que la stoechiométrie des fonctions acide et amine est la plus facile à obtenir : les sels peuvent être obtenus avec une grande pureté (contrairement à l'hexaméthylène diamine), l'acide para amino benzoïque est très pur, la nature des deux composants et leur mode d'entrée en réaction assurent naturellement la stoechiométrie des fonctions.

V. 2. Principe

L'acide para amino benzoïque va s'insérer dans la chaîne polyamide toujours de la même façon et on pourra retrouver les enchaînement décrits dans le paragraphe II. 1. 1.

V. 3. Mesures physiques effectuées sur les échantillons obtenus

Les résultats sont consignés dans les tableaux III- 9 à III- 12 et les diagrammes III - 6 à III - 9.

Tableau III - 9 Sel du Diacide en C_6 et de l'hexaméthylène diamine

Acide para amino benzoïque

% APAB	pertes > 1%/10°C	% pertes						perte de l'eau incluse		Température de fusion	?	[η]
		5	10	20	50	60	80	θ.	θf			
0	396	398	415	426	441	443	456	130	220	264 - 267	99	1,60
1	367	398	416	427	442	444	456	140	230	262 - 265	99	1,51
2	367	397	416	428	442	444	457	140	240	258 - 263	99	1,32
3	368	397	415	427	442	445	457	150	240	258 - 260	98	1,18
4	370	396	414	427	442	445	458	140	230	255 - 258	98	1,08
5	372	396	413	426	441	443	458	150	240	253 - 256	98	0,91
6	371	395	413	425	440	441	457	140	230	252 - 255	97	0,88
10	364	391	409	423	437	439	452	130	220	248 - 251	96	0,69
30	350	385	403	414	426	428	443	150	240	243 - 246	82	0,35
50	350	385	403	413	427	429	440	130	230	241 - 243	67	0,24
70	350	385	403	412	427	429	440	140	220	235 - 238	49	0,19

Diagramme III 6

Sel du diacide C_6 et de la diamine en C_6
Acide p. amino benzoïque

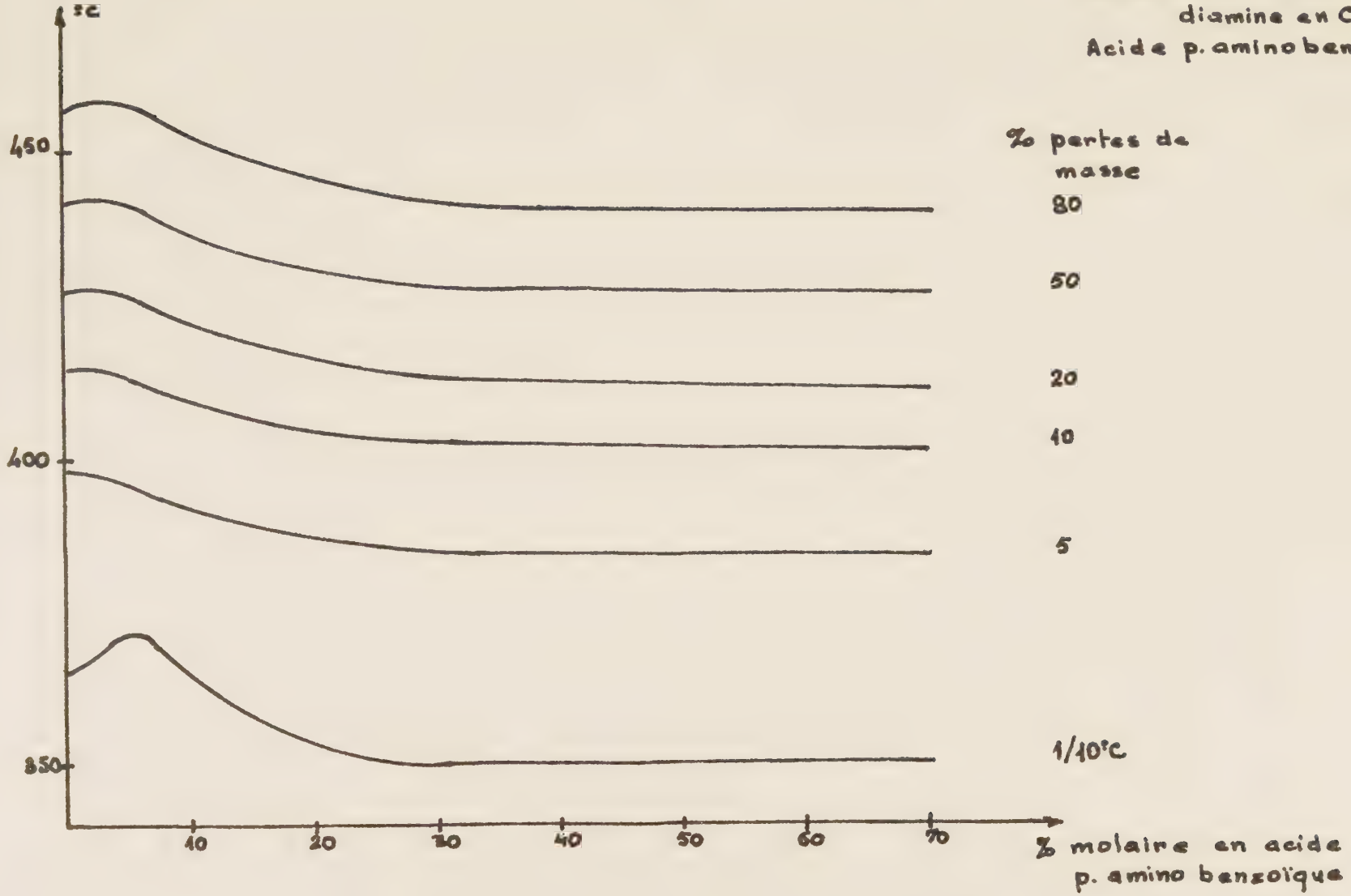


Tableau III - 10 Sel du diacide en C_8
et de l'hexaméthylène diamine
Acide para amino benzoïque

% APAB	pertes > 1%/10°C	% pertes						perte de l'eau incluse		Température de fusion	ρ	[η]
		5	10	20	50	60	80	θ_i	θ_ρ			
0	398	425	435	446	458	460	468	150	240	237-240	99	1,19
1	399	425	436	447	459	461	469	140	230	236-240	99	1,08
2	399	425	436	448	459	461	469	140	230	235-239	98	1,08
3	400	425	437	448	460	462	470	140	230	236-239	98	1,01
4	400	425	437	448	460	462	470	130	230	237-238	98	0,83
5	400	425	436	447	460	463	470	130	220	236-239	96	0,64
6	399	425	436	447	459	462	468	140	230	235-238	95	0,59
10	397	425	434	444	454	456	463	130	240	234-238	90	0,48
30	395	418	431	441	450	452	460	140	220	224-226	79	0,31
50	380	405	424	438	450	452	460	130	210	206-209	58	0,21

Diagramme III 7

Sel du diacide en C_8
et de la diamine en C_6
Acide p. amino benzoïque

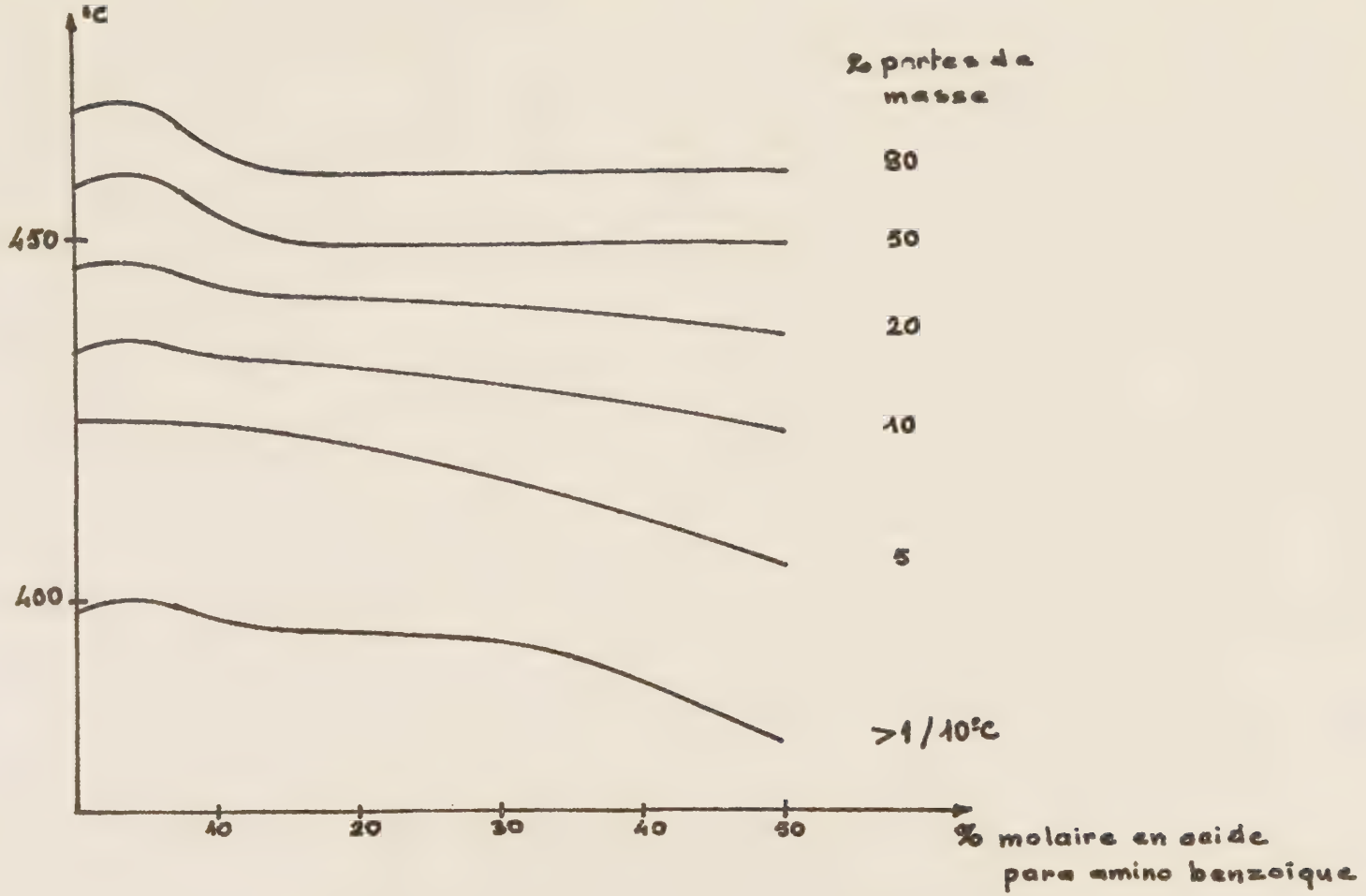


Tableau III - 11 Sel du diacide en C_{10} et de l'hexaméthylène diamine
Acide para amino benzoïque

% APAB	pertes % 1%/10°C	% pertes						perte de l'eau incluse		Température de fusion	ρ	[η]
		5	10	20	50	60	80	θ_i	θ_f			
0	395	434	446	451	460	462	467	130	220	220 - 224	99	1,13
1	398	435	446	450	460	462	467	140	230	218 - 222	99	0,90
2	404	434	444	450	460	462	467	140	230	217 - 220	98	0,88
3	404	433	443	449	459	461	466	130	230	216 - 219	98	0,75
4	402	431	440	447	459	460	466	140	230	214 - 217	98	0,73
5	400	429	438	446	458	460	466	140	220	213 - 217	97	0,67
6	398	427	436	444	457	459	465	130	220	212 - 216	96	0,65
10	392	420	432	442	456	458	465	130	230	209 - 212	90	0,59
30	390	410	430	439	455	457	465	140	230	208 - 211	77	0,32
50	390	410	430	440	455	457	465	140	200	200 - 203	63	0,32
70	390	410	430	440	455	457	465	130	190	170 - 173		

Diagramme III 8

Sel du diacide en C10
et de la diamine en C6
Acide p. amino benzoïque

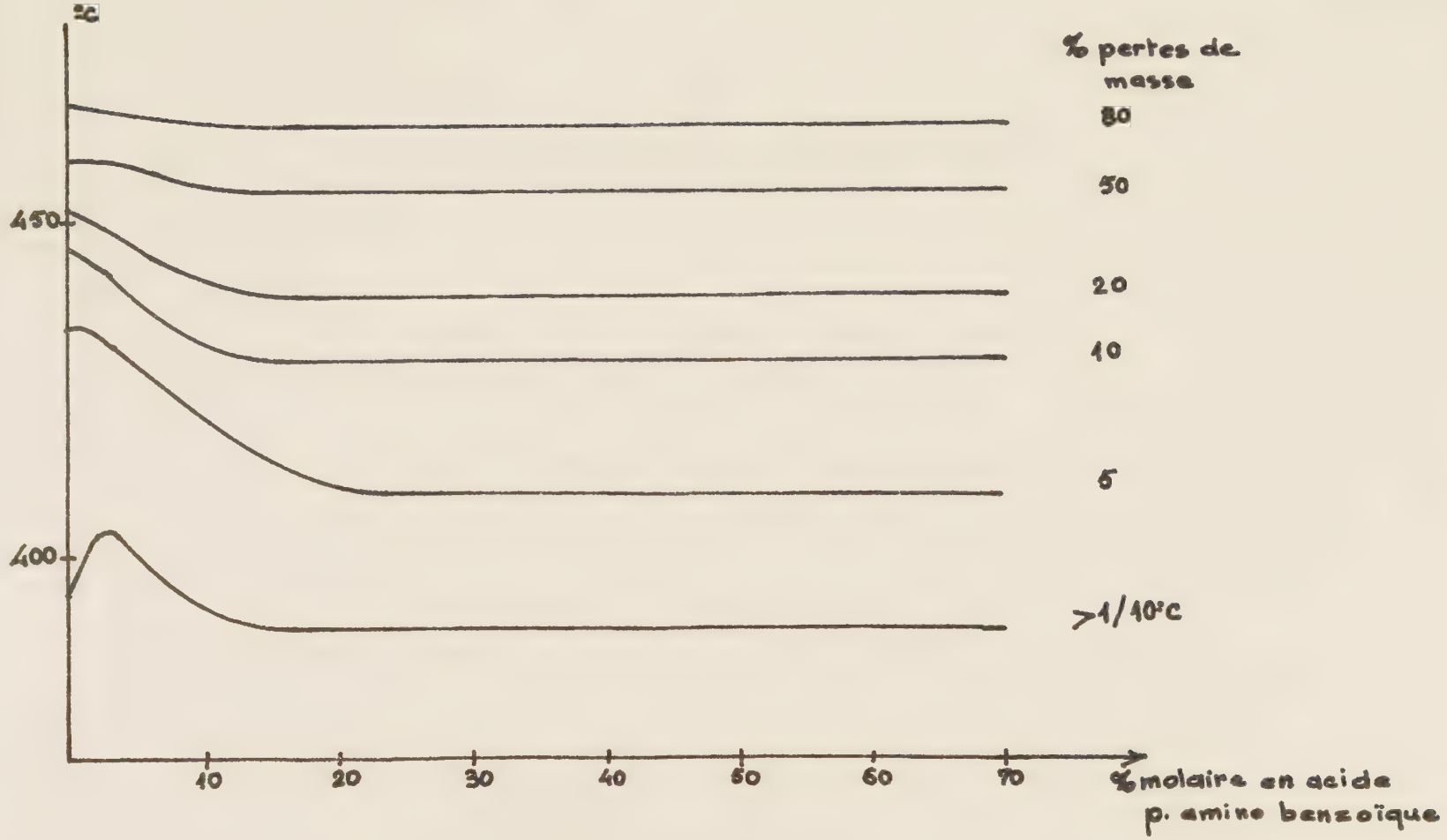
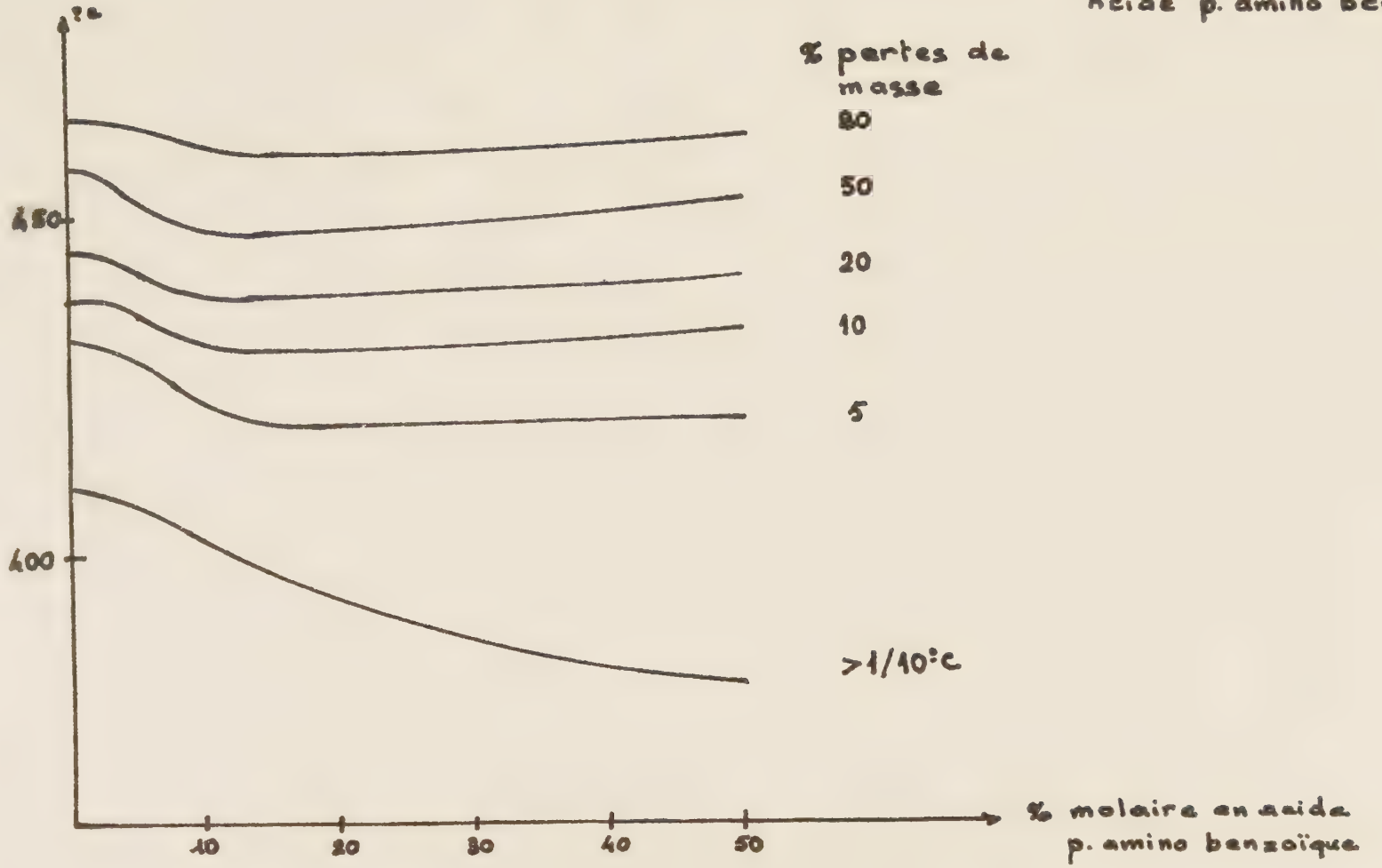


Tableau III - 12 Sel du diacide en C_{12} et de
l'hexaméthylène diamine
Acide para amino benzoïque

% APAB	pertes ≥ 1%/10°C	% pertes						perte de l'eau incluse		Température de fusion	ρ	[η]
		5	10	20	50	60	80	θ_i	θ_f			
0	410	432	437	445	457	459	465	140	230	226-220	99	0,87
1	410	432	438	446	457	459	465	140	230	215-219	99	0,68
2	409	432	438	446	456	458	465	140	230	216-219	99	0,67
3	408	431	438	445	455	457	465	130	230	215-219	98	0,57
4	407	430	437	443	453	455	465	130	220	214-218	98	0,52
5	407	429	436	442	452	454	464	140	230	214-217	98	0,49
6	406	428	435	441	451	453	463	140	220	213-217	97	0,46
10	402	422	431	439	449	451	460	140	220	212-215	96	0,40
30	387	420	431	440	449	451	460	130	210	198-202	85	0,18
50	380	420	432	441	451	453	461	130	200	183-187	66	0,17

Diagramme III 9

Sel du diacide en C_{12}
et de la diamine en C_6
Acide p. amino benzoïque



VI. Copolycondensation du bis para amino benzoate d'hexaméthylène diamonium et du sel formé par l'hexaméthylène diamine et les diacides en C_{n+2} (II. 1. 2. b)

VI. 1. Détermination des divers produits à introduire dans l'échantillon pour satisfaire la stoechiométrie des fonctions amine et acide.

A chaque molécule de bis para amino benzoate d'hexaméthylène diamonium introduite correspondent deux noyaux benzéniques et une molécule d'hexaméthylène diamine.

Soit x la teneur molaire en acide para amino benzoïque. Pour 100 moles, on aura :

$\frac{x}{2}$ moles de bis para amino benzoate d'hexaméthylène diamonium

x moles d'acide para amino benzoïque

$\frac{x}{2}$ moles d'hexaméthylène diamine.

Pour que la relation une fonction amine par fonction acide soit satisfaite, il faudra ajouter :

$50 - x - \frac{x}{2}$ mole du sel du diacide en C_{n+2} et de l'hexaméthylène diamine

$\frac{x}{2}$ moles du diacide en C_{n+2}.

VI. 2. Principe

L'acide para amino benzoïque va s'insérer dans la chaîne polyamide par condensation avec départ de molécules d'eau. Dans ce cas, on ne pourra pas trouver deux motifs acide para amino benzoïques consécutifs.

VI. 3. Mesures physiques effectuées

Les résultats numériques des tableaux III - 13 à III - 16 étant semblables aux précédents, les courbes n'ont pas été tracées.

Tableau III - 13 Sel du diacide en C_6 et de l'hexaméthylène diamine

Diacide en C_6

Bis p. aminò b. :zoate d'hexaméthylène diamonium

% APAB	pertes ≥ 1%/10°C	% pertes						perte de l'eau incluse		Température de fusion	ρ	[η]
		5	10	20	50	60	80	θ_i	θ_f			
0	365	399	416	426	443	445	458	140	240	265-267	99	1,60
1	366	399	417	427	444	446	458	140	240	263-266	99	1,51
2	367	398	417	427	444	446	459	130	260	258-262	99	1,33
3	368	397	416	427	444	446	459	130	260	259-261	98	1,19
4	369	396	414	426	443	445	460	130	260	255-258	98	1,09
5	371	396	413	425	442	444	460	130	260	254-257	98	0,94
6	371	394	413	423	442	444	459	140	240	253-256	97	0,90
10	366	391	409	422	439	441	453	140	230	249-251	96	0,70
30	351	386	404	415	427	429	445	140	230	244-247	83	0,35
50	351	385	403	414	428	430	442	130	240	240-243	68	0,25
70	351	385	403	412	426	428	442	130	240	234-237	50	0,20

Tableau III - 14 Sel du diacide en C_8 et de l'hexaméthylène diamine

Diacide en C_8

Bis p. amino benzoate d'hexaméthylène diamonium

% APAB	pertes ≥ 1%/10°C	% pertes						perte de l'eau incluse		Température de fusion	ρ	[η]
		5	10	20	50	60	80	θ_i	θ_f			
0	399	425	436	447	459	461	468	140	240	237-240	99	1,19
1	400	425	436	448	460	462	469	140	240	237-239	99	1,10
2	401	426	436	448	460	462	469	130	230	237-240	99	1,10
3	402	426	437	449	461	463	470	140	230	236-239	98	1,01
4	402	426	437	449	461	463	470	140	230	237-239	98	0,87
5	402	426	436	448	460	462	470	150	240	235-239	97	0,69
6	400	425	435	447	459	461	469	140	230	235-238	97	0,62
10	397	425	434	445	455	457	465	140	230	234-238	90	0,51
30	396	419	431	440	450	452	462	130	220	225-228	80	0,34
50	380	405	425	439	450	452	462	130	210	207-209	59	0,24

Tableau III - 15 Sel du diacide en C_{10} et de l'hexaméthylène diamine

Diacide en C_{10} - Bis p. amino benzoate d'hexaméthylène diamonium

% APAB	pertes ≥ 1%/10°C	% pertes						perte de l'eau incluse		Température de fusion	ρ	[η]
		5	10	20	50	60	80	Θ_i	Θ_f			
0	395	434	447	452	462	464	469	140	240	220-224	99	1,14
1	399	435	447	451	462	464	469	140	240	219-225	99	0,95
2	406	434	445	452	462	464	469	130	230	217-221	98	0,93
3	405	433	443	450	460	462	468	140	240	215-218	98	0,79
4	403	432	440	448	460	462	468	130	230	214-217	98	0,76
5	400	430	439	447	459	461	468	140	220	213-218	98	0,69
6	399	428	436	445	458	460	467	130	220	214-216	97	0,66
10	392	422	433	443	457	459	467	130	220	210-212	96	0,60
30	392	412	431	441	456	458	467	140	210	208-211	88	0,32
50	392	412	431	440	455	457	467	130	200	199-203	68	0,32
70	392	412	431	440	455	457	467	130	190	175-177	45	

Tableau III - 16 Sel du diacide en C_{12} et de l'hexaméthylène diamine

Diacide en C_{12}

Bis p. amino benzoate d'hexaméthylène diamonium

%½ APAB	pertes → 1%/10°C	% pertes						perte de l'eau incluse		Température de fusion	ρ	[η]
		5	10	20	50	60	80	θ_i	θ_f			
0	410	432	437	445	457	459	467	140	240	218-220	99	0,88
1	410	432	439	446	457	459	467	140	230	217-219	99	0,70
2	410	432	438	446	456	458	467	130	240	216-219	99	0,69
3	409	432	439	446	456	458	467	140	240	215-219	98	0,60
4	408	431	437	444	455	457	467	130	230	214-218	98	0,56
5	408	430	436	443	453	455	466	140	230	214-217	98	0,51
6	406	429	435	442	452	454	464	140	230	214-216	97	0,48
10	403	422	431	439	450	452	461	140	220	212-215	96	0,43
30	389	420	431	440	450	452	461	130	200	199-203	87	0,20
50	381	420	431	440	449	452	461	130	190	184-188	69	0,19

VII. Copolycondensation de l'acide para amino benzoïque avec un mélange formé d'oligomères terminés par deux fonctions amines et du diacide correspondant (II. 1. 1. c)

Nous avons utilisé deux oligomères, un trimère et un pentamère ayant la structure du polyamide 6,6 (voir leurs préparations au chapitre deux, III. 1 et III. 2).

VII. 1. Principe

Nous avons en présence une diamine (l'oligomère choisi), un diacide et de l'acide para amino benzoïque, si bien que nous retrouvons les possibilités d'arrangement des motifs décrites au paragraphe III. 1.

VII. 2. Mesures physiques

Dans les tableaux III - 17 et III - 18 et les diagrammes III- 10 et III- 11, les mesures physiques qui ont été faites sur les polycondensats ont été regroupées.

Tableau III - 17 Diacide en C_6

Trimère du diacide en C_6 et de la diamine en C_6

Acide para amino benzoïque

% APAB	pertes ≥ 1%/10°C	pertes %						perte de l'eau incluse		Température de fusion	ρ	[η]
		5	10	20	50	60	80	Θ_i	Θ_f			
0	396	422	434	443	454	455	461	140	250	265-267	100	1,58
1	400	423	432	440	449	454	460	140	240	265-267	100	1,62
2	405	426	432	438	448	450	462	130	250	264-267	99	1,69
3	408	428	436	442	451	45	461	130	250	260-265	99	1,79
4	410	435	449	453	462	463	471	130	240	264-266	98	2,25
5	419	443	451	458	468	470	475	140	250	267-269	98	2,32
6	400	425	439	443	452	453	461	140	250	265-267	97	1,60
10	393	421	435	441	449	451	460	140	260	263-265	96	1,11
30	389	410	429	440	448	450	457	140	260	262-264	80	0,89
50	375	396	413	432	443	450	456	130	250	245-248	67	0,57
70										224-225	45	0,38

Diagramme III 10

Diacide en C_6
Trimère dérivé du diacide en C_6
Acide p. amino benzoïque

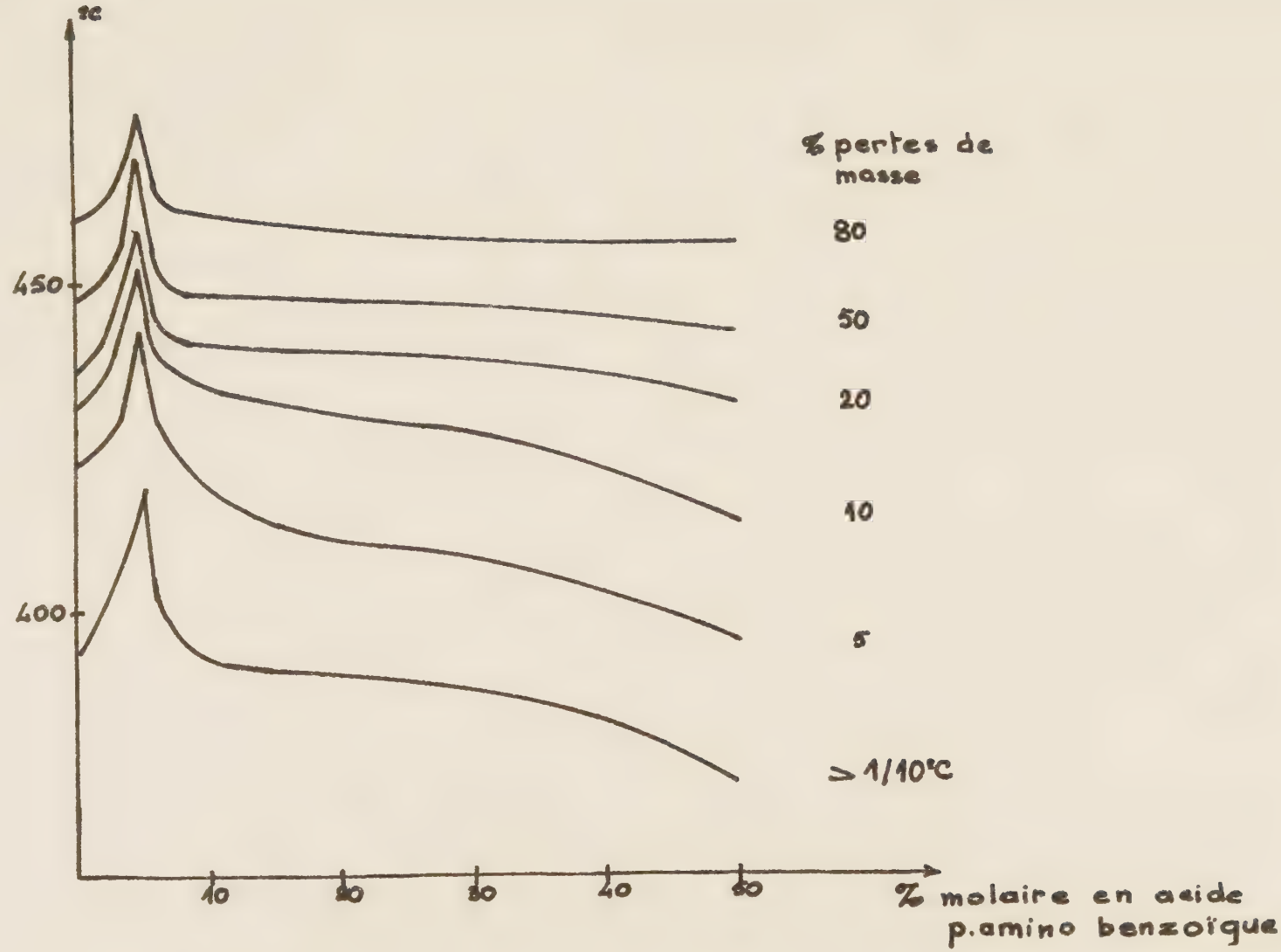


Tableau III - 18 Diacide en C_6

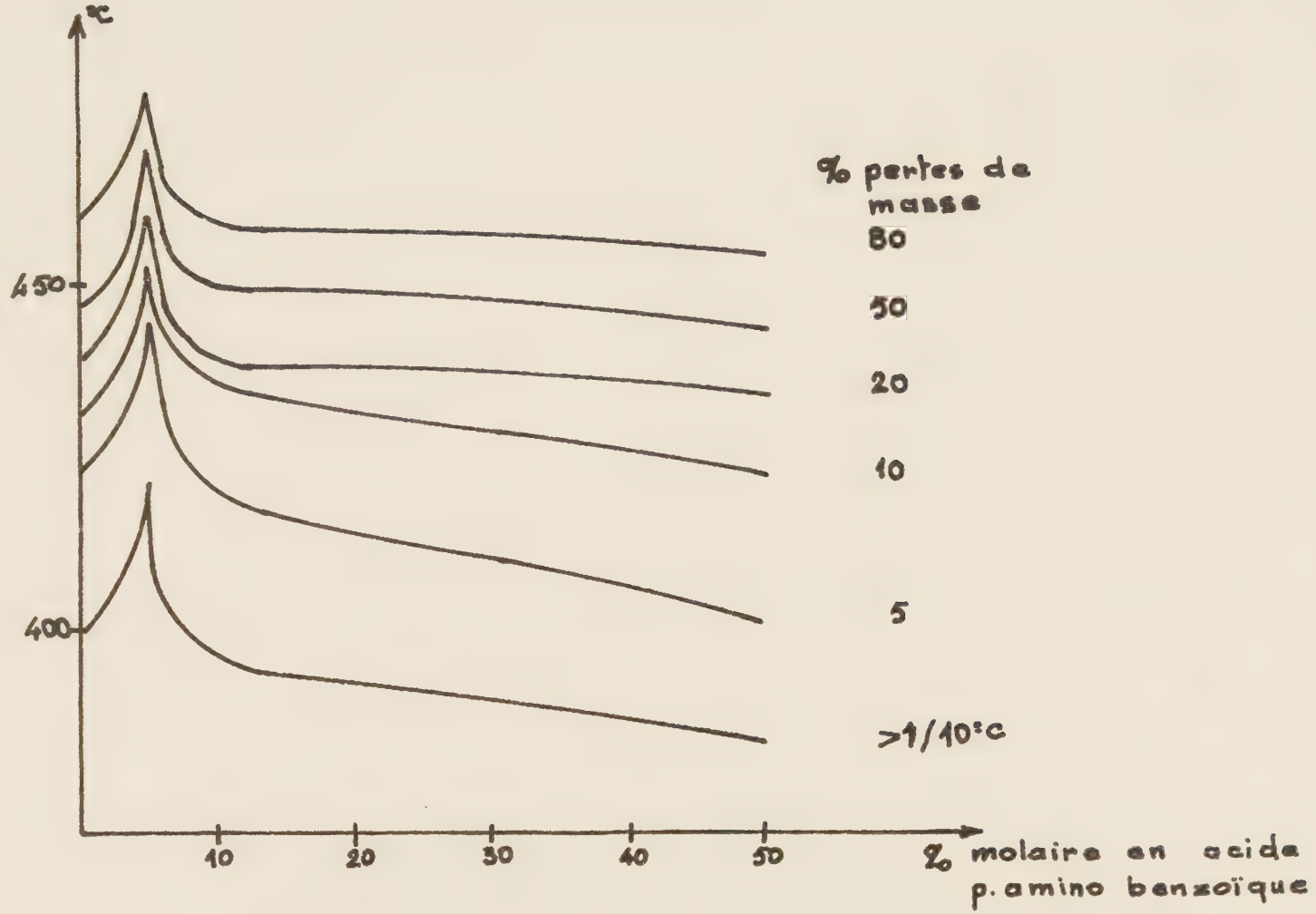
Pentamère du diacide en C_6 et de la diamine en C_6

Acide para amino benzoïque

% APAB	pertes ≥ 1%/10°C	pertes %						perte de l'eau incluse		Température de fusion	ρ	[η]
		5	10	20	50	60	80	θ_v	θ_f			
0	398	424	436	445	455	457	463	140	250	267-269	100	2,10
1	403	425	436	443	452	456	462	130	250	267-269	100	2,19
2	407	427	434	440	450	453	465	140	240	266-268	99	2,25
3	409	429	437	444	451	452	461	140	240	263-265	99	2,34
4	412	437	449	455	464	465	473	140	250	266-267	98	2,45
5	422	446	454	461	470	473	478	150	240	268-269	98	2,58
6	402	427	441	445	454	455	464	150	240	263-265	97	2,10
10	394	422	437	442	450	452	461	150	230	263-264	96	1,60
30	390	411	430	441	449	451	458	130	240	262-264	80	0,98
50	382	401	423	435	447	451	456	120	230	247-249	70	0,89

Diagramme III 11

Diacide en C_6
Pentamère dérivé du diacide en C_6
Acide p. amino benzoïque



VIII. Copolycondensation de l'acide para amino benzoïque avec un mélange équimolaire de diacide aliphatique et d'hexaméthylène diamine (II. 2)

Contrairement aux autres études, celle-ci a été conduite sous vide partiel de façon à comparer l'influence du facteur pression.

Nous avons opéré selon la technique décrite dans la partie expérimentale.(Ch. III)

VIII. 1. Principe

Se reporter au paragraphe III. 1 du chapitre III.

VIII. 2. Mesures physiques

Les résultats sont donnés par les tableaux III- 19 et III- 20 et les diagrammes III - 11 et III - 13.

Tableau III - 19 Diacide en C_6

Diamine en C_6

Acide para amino benzoïque

Pression 2 mm de mercure

% APAB	pertes ⩾ 1%/10°C	% pertes						perte de l'eau incluse		Température de fusion	ρ	(η)
		5	10	20	50	60	80	θ_α	θ_β			
0	365	380	398	411	427	432	440			254-258	99	0,48
4	375	392	404	419	435	440	444			253-256	96	0,79
5	400	405	408	415	432	437	443			252-255	95	1,20
6	380	400	404	414	429	434	440			250-254	94	0,99
10	375	390	398	409	421	427	432			250-253	92	0,95
20										245-248	85	0,60
30	370	386	398	407	420	425	430			237-240	75	0,48
40										232-235	65	0,45
50	365	378	396	406	419	423	430			223-228	50	0,41
60										217-221	35	0,37
70	360	375	394	404	416	419	427			209-213	19	0,33

Diagramme III 12

Diacide en C_6
Diamine en C_6
Acide p. amino benzoïque
pression d'élaboration 2mm Hg

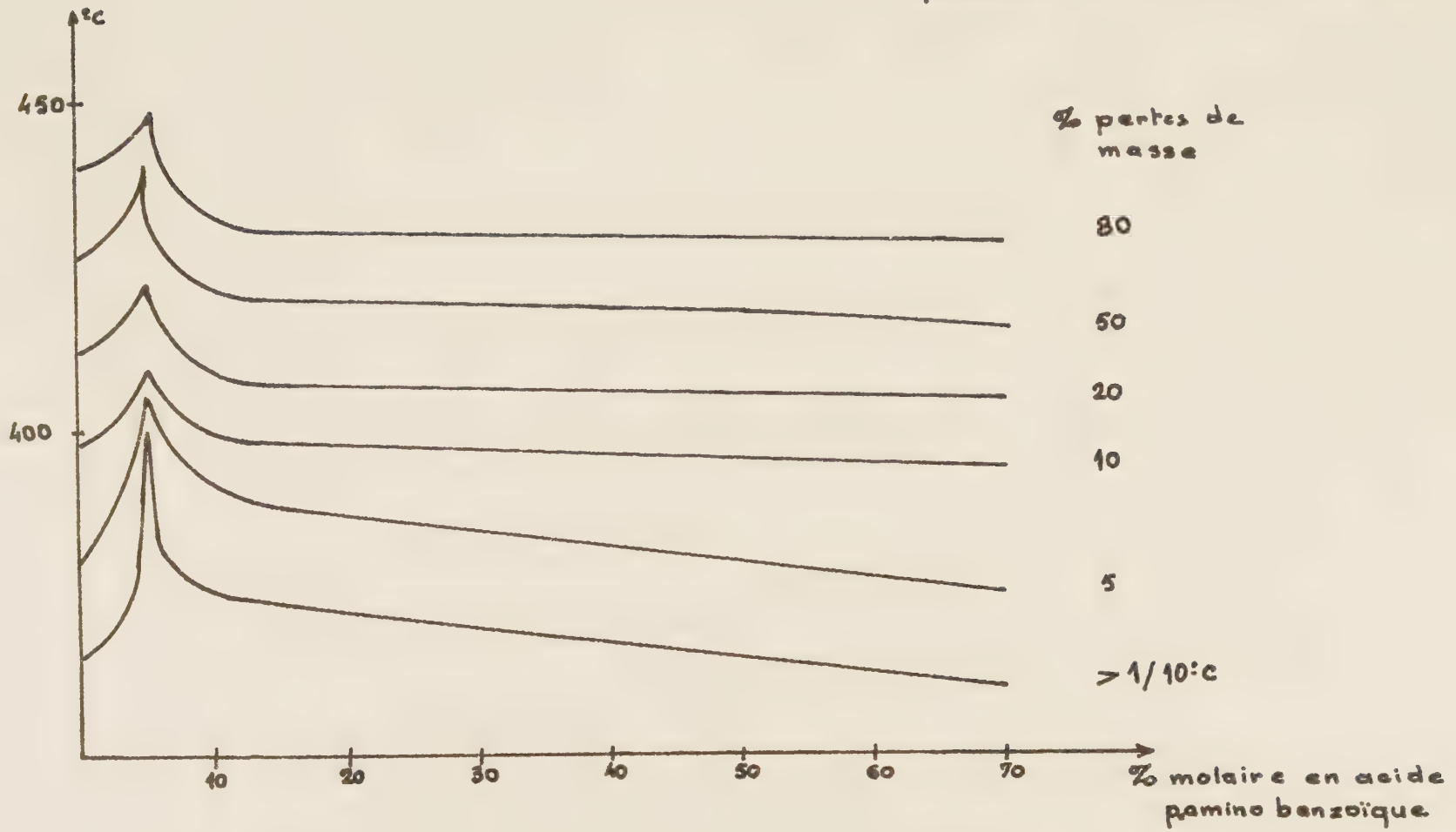
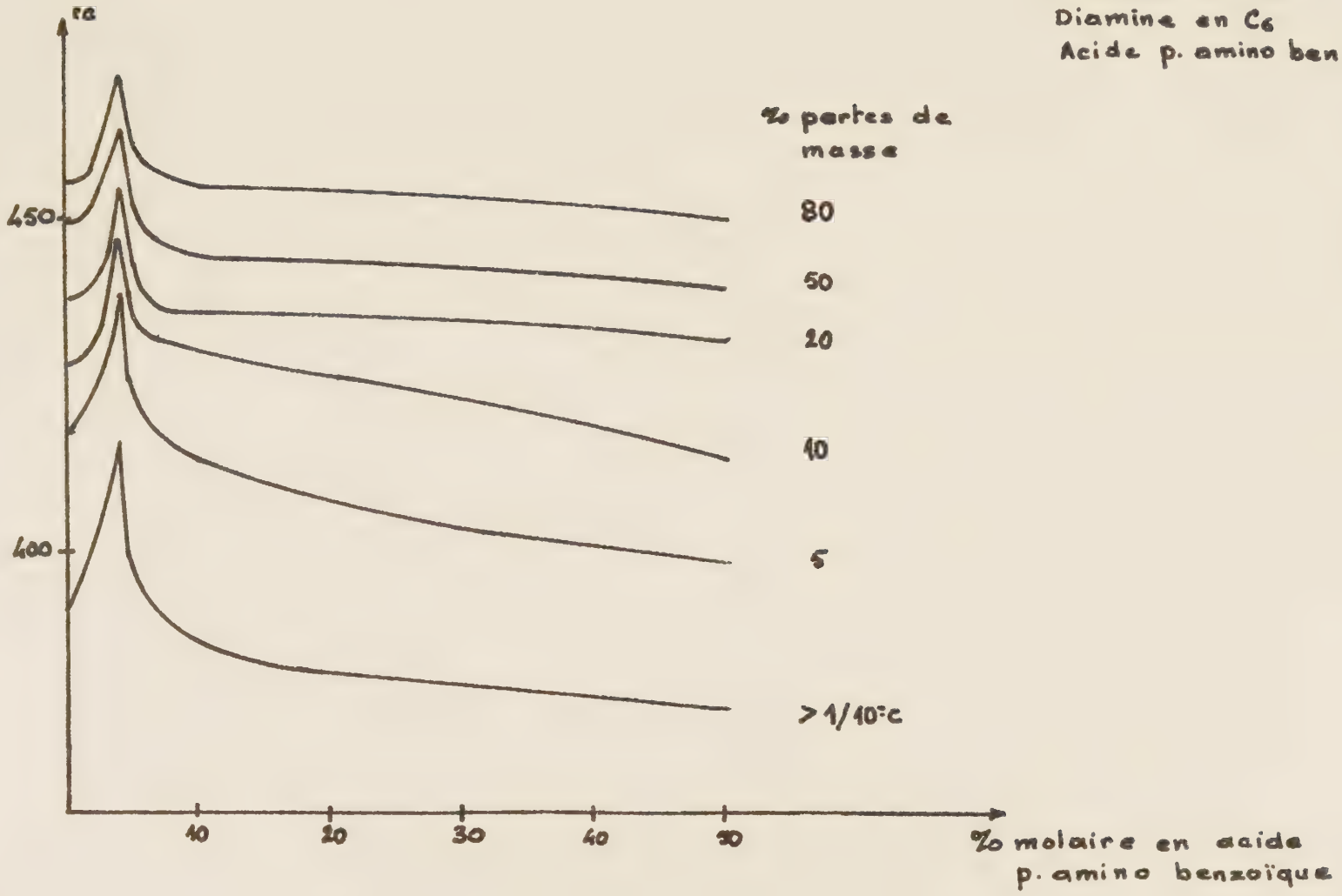


Tableau III - 20 Diacide en C_8
Diamine en C_6
Acide para amino benzoïque
Pression 2 mm de mercure

% APAB	pertes ≥ 1%/10°C	% pertes						perte de l'eau incluse		Température de fusion	ρ	[η]
		5	10	20	50	60	80	θ_i	θ_f			
0	390	418	428	437	448	449	454			229-232	99	0,70
3	403	423	431	437	446	447	453			228-231	96	0,80
4	416	438	446	453	463	466	472			226-230	95	0,96
5	395	420	436	440	449	450	458			226-229	94	0,85
10	387	415	431	436	445	446	456			225-228	92	0,76
20										219-223	85	0,60
30	380	403	425	435	443	446	453			216-220	74	0,41
40										213-218	64	0,32
50	375	398	413	431	441	442	448			212-215	51	0,14
60										209-212	36	0,10
70										204-208	21	0,09

Diagramme III 13

Diacide en C_8
Diamine en C_6
Acide p. amino benzoïque



IX. Copolycondensation des diacides dérivés du diphényl - 1,2 éthane dans un mélange de diacide aliphatique et de l'hexaméthylène diamine (II. 3. 1)

Remarque : ces polycondensations ont été effectuées dans les mêmes conditions de température et de pression que celles renfermant de l'acide para amino benzoïque.

Au cours de l'étude systématique de la préparation des oligomères du type X_nY (chapitre II, paragraphe II) nous avons sélectionné les échantillons dont l'analyse et la zone de fusion très restreinte (moins de 1°C) nous permettent de penser qu'il s'agit d'oligomères à condensation parfaitement définie. Nous avons ainsi étudié l'introduction des motifs XY, X_2Y et X_5Y dans les polyamides 6,6 et 6,8.

IX. 1. Calcul des différentes quantités à introduire pour obtenir la stoechiométrie entre les fonctions acides et amines

On considère le nombre de molécules de diacide renfermant des cycles aromatiques introduites et non directement le nombre de cycles aromatiques introduits pour une quantité définie de fonctions amides à former.

Dans ce cas, les masses des divers produits à introduire pour satisfaire la stoechiométrie de la polycondensation sont obtenues en remplaçant x moles d'acide aliphatique par x moles du diacide de type X_nY.

IX. 2. Principe

Contrairement à ce qui se passait avec l'acide para amino benzoïque où les fonctions amides étaient formées à la fois à partir de fonctions acides aliphatique ou aromatique, il n'y a dans ce cas que des fonctions amides formées à partir d'acides aliphatiques.

Il y a simplement remplacement statistique de molécules de diacide en C_{n+2} par des diacides du type X_nY.

IX. 3. Mesures physiques

On a, comme précédemment, étudié la viscosité intrinsèque de ces polyamides en solution dans l'acide formique. Cependant, la solubilité est beaucoup plus limitée que pour les polyamides dans lesquels nous avons introduit des molécules d'acide para amino benzoïque.

On a également enregistré les thermogrammes relatifs à ces échantillons.

Les résultats sont regroupés dans les tableaux III- 21 à III- 26 et les diagrammes III - 14 et III - 15.

Tableau III - 21 Diacide en C_6

Hexaméthylène diamine

Diacide XY

% X Y	pertes ≥ 1%/10°C	% pertes						perte de l'eau incluse		Température de fusion	ρ	[17]
		5	10	20	50	60	80	θ_i	θ_f			
0	370	385	402	416	432	436	445	140	240	260-262	100	1,13
1	370	386	403	417	433	436	445	140	230	260-263	100	1,21
2	370	388	404	417	434	438	446	150	230	260-262	100	1,27
3	370	389	405	419	435	440	447	150	240	260-261	99	1,32
4	380	395	408	421	439	444	449	150	240	262-264	99	1,67
5	410	420	423	430	447	451	455	160	240	260-262	99	1,83
6	395	415	418	429	445	447	454	140	240	260-262	99	1,42
7										259-262	99	1,07
8										259-261	99	0,90
9										260-262	98	0,75
10										260-261	99	0,80

Tableau III - 22

Diacide en C_6

Hexaméthylène diamine

Diacide X_2Y

% X_2Y	pertes ≥ 1%/10°C	% pertes						perte de l'eau incluse		Température de fusion	P	[η]
		5	10	20	50	60	80	θ_i	θ_f			
0	370	385	402	416	432	436	445	140	240	260-262	100	1,13
1	370	386	403	417	433	437	446	130	240	259-261	100	1,19
2	370	389	405	419	435	440	447	140	240	260-262	100	1,35
3	380	394	406	420	437	442	448	130	230	262-265	100	1,55
4	405	418	421	427	445	449	452	140	240	260-261	99	1,75
5	395	414	417	427	443	448	451	150	240	259-262	99	1,35
6	394	409	412	423	441	446	449	150	230	260-261	99	1,02
7								130	240	259-261	99	0,89

Tableau III - 23 Diacide en C_6
Hexaméthylène diamine
Diacide X_5Y

% X_5Y	pertes ≥ 1%/10°C	pertes %						perte de l'eau incluse		Température de fusion	ρ	[η]
		5	10	20	50	60	80	θ_i	θ_f			
0	370	385	402	416	432	436	445	140	240	260-262	100	1,13
1	380	387	404	418	435	437	446	140	240	260-261	100	1,29
2	405	415	418	425	442	446	450	140	230	260-262	100	1,53
3	390	410	413	424	441	443	451	150	240	260-261	99	1,31
4	380	405	412	422	438	442	449	140	250	259-262	99	0,93
5	375	398	410	420	436	440	448	130	240	259-261	99	0,78

Diagramme III 14

Diacide en C_6
Diamine en C_6
Diacide X_nY

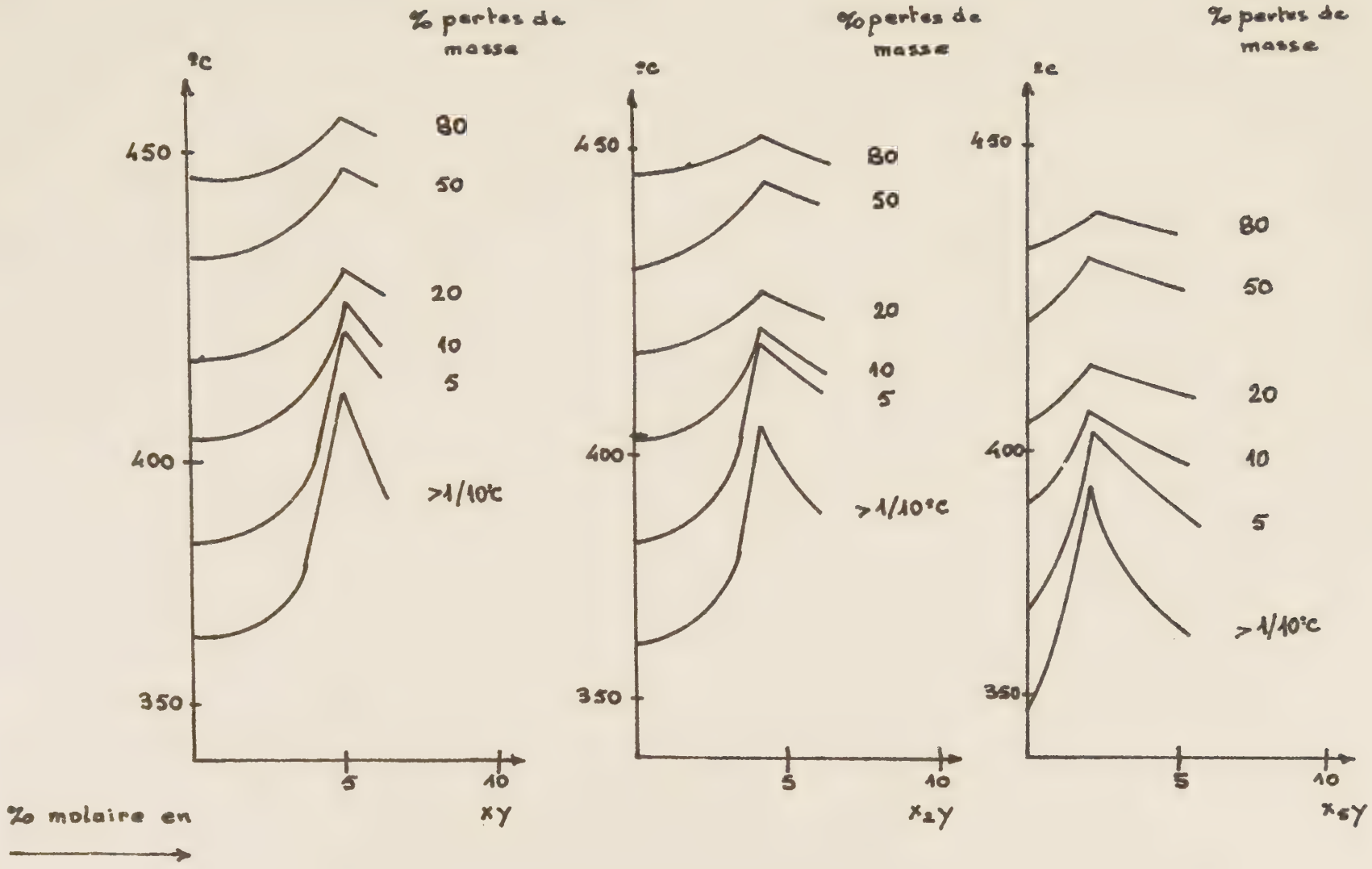


Tableau III - 24 Diacide en C_8

Hexaméthylène diamine

Diacide X Y

% X Y	pertes ≥ 1%/10°C	pertes %						perte de l'eau incluse		Température de fusion	ρ	[η]
		5	10	20	50	60	80	θi	θf			
0	395	423	433	442	453	454	459	140	240	234-236	100	1,01
1	400	424	434	442	453	455	459	140	230	235-237	100	1,10
2	405	425	435	443	455	456	461	140	240	236-237	100	1,30
3	408	429	439	446	459	460	465	130	230	235-238	100	1,35
4	418	442	450	457	465	467	472	130	220	236-239	99	1,60
5	400	425	439	443	454	457	462	130	230	235-238	99	0,69
6	395	423	437	440	451	454	458	130	220	234-238	99	0,57
7	390	420	434	437	447	451	455	130	240	234-237	99	0,49
8	380	417	430	433	443	448	452	140	220	231-233	99	0,46

Tableau III - 25 Diacide en C_8
Hexaméthylène diamine
Diacide X_2Y

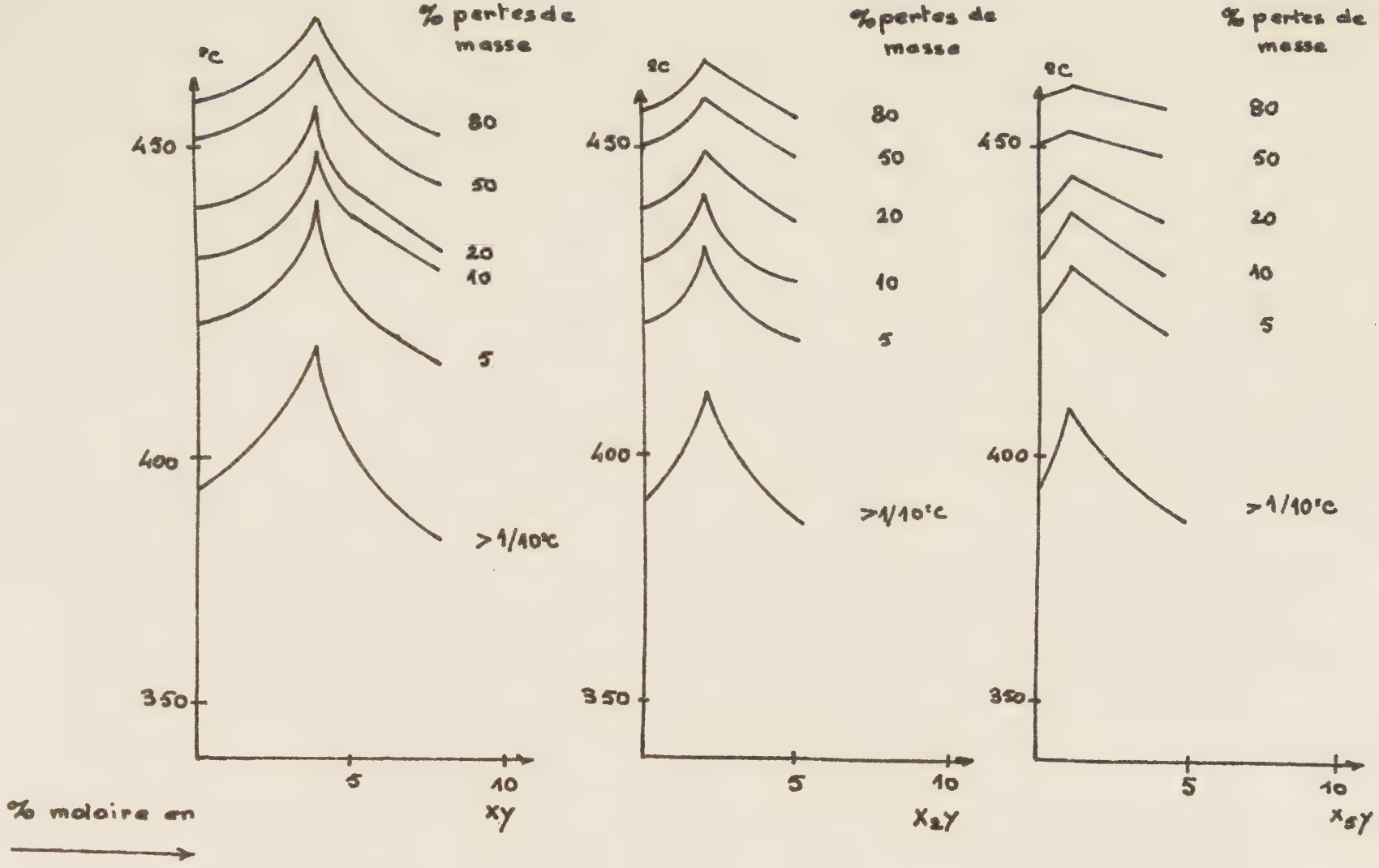
% X_2Y	pertes ≥ 1%/10°C	pertes %						perte de l'eau incluse		Température de fusion	ρ	[η]
		5	10	20	50	60	80	θ_i	θ_f			
0	395	423	433	442	453	454	459	140	240	234-236	100	1,01
1	400	424	434	443	454	455	459	140	230	235-237	100	1,15
2	412	436	444	451	459	462	466	140	230	236-238	100	1,25
3	400	425	435	444	456	457	461	130	230	235-237	100	1,00
4	395	422	432	442	453	454	459	130	240	234-236	99	0,72
5	390	420	432	439	449	451	456	130	230	234-236	99	0,63

Tableau III - 26 Diacide en C_8
Hexaméthylène diamine
Diacide X_5Y

% X_5Y	pertes ≥ 1%/10°C	pertes %						perte de l'eau incluse		Température de fusion	ρ	[η]
		5	10	20	50	60	80	θ_i	θ_f			
0	395	423	433	442	453	454	459	140	240	234-236	100	1,01
1	408	432	440	447	455	457	461	140	240	235-238	100	1,15
2	400	425	435	443	454	455	460	130	230	234-237	100	1,03
3	395	422	432	442	452	453	458	130	230	234-237	100	0,87
4	390	420	430	439	449	450	457	130	230	233-235	100	0,78

Diagramme III 15

Diacide en C_8
Diamine en C_8
Diacide X_nY



X. Copolymérisation du diacide dérivé du diphényl - 1,3 indène avec un diacide aliphatique et de l'hexaméthylène diamine (II. 1. 2)

X. 1. Calcul des différentes quantités de monomère à utiliser pour obtenir la stoechiométrie entre les fonctions acides et amines

On considère le nombre de molécules de diacide renfermant des motifs diphényl - 1,3 indène et non directement le nombre de cycles aromatiques introduits pour une quantité définie de fonctions amides à former.

Ici encore, les masses des divers produits à introduire pour satisfaire la stoechiométrie de la polycondensation sont obtenues en remplaçant x moles de diacide aliphatique par x moles du diacide dérivé du diphényl - 1,3 indène et de l'acide adipique.

X. 2. Principe

Comme pour les copolyamides décrits au paragraphe IX, il n'y aura que des fonctions amides entièrement aliphatiques.

X. 3. Mesures physiques

On a, comme précédemment, étudié la viscosité intrinsèque en solution dans l'acide formique. La solubilité est comparable à celle des polycondensats décrits au paragraphe IX.

Les résultats relatifs à l'enregistrement des thermogrammes ainsi que des viscosités sont regroupés dans le tableau III -27.

Tableau III - 27 Diacide en C_6
Diamine en C_6
Diacide dérivé du diphényl - 1,3 indène

%	pertes ⩾ 1%/10°C	% pertes						perte de l'eau incluse		Température de fusion	$\bar{\rho}$	$[\eta]$
		5	10	20	50	60	80	Θ_i	Θ_f			
0	370	385	402	416	432	436	445	140	240	260-262	100	1,13
1	367	380	391	403	425	433	450	140	230	259-261	100	1,67
2	360	370	381	395	426	435	452	140	240	257-260	99	1,00
3	360	370	381	396	427	436	455	130	220	257-259	99	0,84
4	335	350	372	385	423	433	455	130	220	255-257	99	0,79
5	340	345	370	384	422	433	456	130	210	254-256	98	0,74

Chapitre IV

EXPLOITATION DES RESULTATS

EXPLOITATION DES RESULTATS

A - Matériaux préparés à partir de l'acide para amino benzoïque

I. Etude des copolyamides obtenus à partir des mélanges ternaires de diacide en C_{n+2} d'acide para amino benzoïque et d'hexaméthylène diamine

---

I. 1. Aspect des polycondensats bruts

Tous les copolyamides obtenus se présentent, à la sortie de l'autoclave ou du ballon, (pour les préparations faites à basse pression) sous la forme d'un solide qui adhère au verre du récipient dans lequel la réaction de polycondensation a été effectuée. Cette adhérence est suffisamment forte pour que l'on observe avec certains des produits un arrachement de particules de verre lors du refroidissement ou même la rupture du récipient. L'arrachement du verre se produit pour des pourcentages en acide para amino benzoïque voisins de ceux correspondants à la viscosité intrinsèque maximum et les ruptures de récipient pour des teneurs environ deux à quatre fois supérieures à celles qui provoquent uniquement des arrachements de verre.

La couleur des polycondensats va du blanc au jaunâtre au fur et à mesure que la structure devient de plus en plus aromatique.

I. 2. Dissolution des copolyamides dans l'acide formique. Reprécipitation

Les copolyamides dont la teneur en motifs aromatiques

le permet sont dissouts dans l'acide formique selon la technique décrite ci-après.

On dissout 2 grammes de copolyamide broyés relativement finement dans le minimum d'acide formique à 90 %, au reflux on observe d'abord un gonflement très appréciable (14) du polycondensat. Pour les échantillons dont la viscosité intrinsèque est maximum dans la série considérée, la quantité d'acide formique à ajouter pour passer de l'état gonflé à l'état soluble peut être égale à cinq ou dix fois le volume introduit au départ.

Pour tous ces essais de solubilisation, on remarque que la facilité de mise en solution décroît quand la masse molaire et la teneur en acide para amino benzoïque augmentent et aussi lorsque le nombre de groupes $-CH_2-$ entre deux fonctions acides consécutives s'accroît.

Après filtration à chaud de la solution, on reprécipite le produit par addition de la solution formique sous vive agitation dans un volume d'eau égal à trente fois le volume d'acide formique nécessaire à la solubilisation. L'agitation est maintenue pendant un quart d'heure environ. Pendant ce temps, le coacervat qu'on peut observer au début de la précipitation disparaît presque totalement.

Après filtration, lavage à l'eau jusqu'à pH compris entre 6 et 7 puis à l'acétone, on sèche jusqu'à masse constante sous une pression de 2 à 3 mm de mercure à une température comprise entre 30 et 40 °C.

I. 3. Aspect des polycondensats après reprécipitation

Les couleurs varient toujours du blanc au jaunâtre au fur et à mesure que le pourcentage en acide para amino benzoïque augmente.

C'est après cette reprécipitation que les aspects physiques sont le plus différenciés. La forme varie de la poudre fine à un

produit extrêmement fibreux. Le caractère fibreux est maximum pour la viscosité intrinsèque la plus élevée de la série. D'autre part, c'est dans la série du polyamide 6,6 que ce caractère fibreux est le plus marqué. Le caractère fibreux est maximum pour une fraction molaire d'acide para amino benzoïque égale à 0,05 et va en décroissant ensuite jusqu'à une valeur de 0,3 à 0,4 à partir de laquelle le polycondensat reprend l'aspect d'une poudre.

I. 4. Solubilité

Pour caractériser les échantillons suivant leur solubilité et leur résistance aux acides et différents solvants, il n'existe pas de règles bien définies ni de méthodes générales.

I. 4. 1. Etude de la solubilité dans l'acide formique

On sait que les composés macromoléculaires mis en présence d'un solvant subissent d'abord un gonflement (14). Ce gonflement peut demeurer limité ou bien s'accroître jusqu'à la dispersion suivant la quantité relative du solvant et la nature de la substance macromoléculaire. Dans le cas présent, il est difficile de déterminer jusqu'à quelle masse de produit dans une quantité de solvant donnée la phase gonflée se disperse totalement ; ceci est dû à ce que la phase gonflée est transparente avec un indice de réfraction très voisin de celui de la solution.

On a choisi de caractériser la solubilité du produit par la quantité d'eau minimum qu'il est nécessaire d'introduire dans une solution formique de polycondensat pour provoquer l'apparition d'un louche. La technique est décrite dans la partie expérimentale (Ch. IV § 1).

Les résultats pour le polyamide 6,6 sont donnés par le tableau IV - 1.

Pour les autres séries de polyamides, on observe, quand on passe d'une série à une autre, une diminution de la solubilité au fur et à mesure que le nombre de $-CH_2-$ qui séparent deux fonc-

tions acides consécutives augmente. Pour une teneur nulle en acide para amino benzoïque, les résultats pour les différents polyamides sont donnés par le tableau IV - 2.

Tableau n° IV - 1

% molaire acide PAB	volume d'eau en ml
0	7,8
5	7,0
10	7,5
20	7,2
30	6,7
40	6,3
50	6,0

Tableau n° IV - 2

polyamide	6,6	6,8	6,10	6,12
volume d'eau en ml	7,8	7,5	7,0	6,2

I. 4. 2. Etude de la solubilité dans les acides autres que l'acideformique

Les résultats sont donnés par le tableau n° IV - 3, ils ont été obtenus à l'aide de la technique décrite dans la partie expérimentale.

Pour les autres séries, les résultats sont très voisins de ceux de la série des polyamides 6,6 modifiés.

Les échantillons contenant un faible pourcentage d'acide para amino benzoïque sont très sensibles à l'action des acides minéraux concentrés, même si cette action est de brève durée. Les autres échantillons résistent mieux, mais si l'action se prolonge, on a une dissolution totale.

On parle de dissolution et non de dégradation, bien qu'il y ait coloration plus ou moins importante des solutions car les produits après reprécipitation par l'eau ont le même point de fusion, une analyse sensiblement identique à celle du produit de départ, quant à la viscosité intrinsèque mesurée dans l'acide formique, elle ne subit jamais une baisse supérieure à 5 %.

I. 4. 3. Autres essais

Des essais faits dans les mêmes conditions avec d'autres solvants utilisés à froid ou à chaud ont porté sur les échantillons à 0,35 et 70 % d'acide para amino benzoïque dérivés du polyamide 6,6.

Le tableau n° IV - 4 résume les résultats désignés par les symboles :

S : soluble
P S : peu soluble
T P S : très peu soluble
I : insoluble

+ solubles
x très fortement dissouts dès le départ
- insolubles

Tableau IV - 3

% acide PAB	H_2SO_4			HCl			HNO_3		
	1 h	6 h	12 h	1 h	6 h	12 h	1 h	6 h	12 h
0	+	+	+	x	+	+	x	+	+
5	+	+	+	x	+	+	x	+	+
10	+	+	+	x	+	+	+	+	+
20	-	+	+	+	+	+	-	+	+
30	-	+	+	-	+	+	-	+	+
40	-	-	+	-	+	+	-	+	+
50	-	-	+	-	+	+	-	-	+

Tableau n° IV - 4

% acide PAB	Méthanol saturé de $CaCl_2$		Diméthyl formamide	
	Froid	Chaud	Froid	Chaud
0	TPS	S	I	I
35	TPS	PS	I	PS
70	TPS	TPS	I	S*

* reprécipite au refroidissement

Ces essais, effectués à chaud, permettent de séparer le polyamide 6,6 des copolycondensats (polyamide 6,6 acide para amino benzoïque) si ce dernier a une teneur relativement importante.

I. 5. Etude de la fusibilité

Par souci d'allègement de la rédaction, nous appellerons point de fusion la température de fin de la zone de fusion.

Pour les copolyamides aromatiques de structure 6,6 ou 6,8, on observe une différence dans l'évolution des températures de fusion selon que ces produits ont été préparés sous vide ou sous pression.

Les résultats sont donnés par le tableau n° IV - 5 et le diagramme n° IV - 1.

L'accroissement du nombre de motifs para amino benzoïques augmente, la rigidité donc devrait augmenter le point de fusion.

Tableau n° IV - 5

% acide PAB	Températures de fusion			
	Diacide en C_6		Diacide en C_8	
	sous vide	sous pression	sous vide	sous pression
0	254 - 258	260 - 262	229 - 232	234 - 236
3		260 - 261	228 - 231	235 - 237
4	253 - 256	259 - 252	226 - 230	236 - 238
5	252 - 255	262 - 264	226 - 229	235 - 238
6	250 - 254	260 - 262		243 - 238
10	250 - 252	260 - 262	225 - 228	234 - 237
20	245 - 248		219 - 223	
30	237 - 240	258 - 260	216 - 220	222 - 225
40	232 - 235		213 - 218	
50	223 - 228	240 - 243	213 - 215	214 - 215
60	217 - 221		209 - 212	
70	,209 - 213	220 - 221	204 - 208	

Cependant, en même temps, l'efficacité des liaisons hydrogène entre chaînes diminue parce qu'elles sont écartées par les cycles aromatiques.

Pour les séries préparées sous pression, ces deux facteurs se neutralisent pour les faibles teneurs en acide para amino benzoïque puisque la température de fusion semble être indépendante de la teneur en cycles aromatiques. Par contre, pour les teneurs supérieures (à 30 % pour la série en C_6 et à 15 % pour la série en C_8) en cycles aromatiques, la disparition des liaisons H devient prépondérante. Pour la série en C_8, il semble que pour les teneurs comprises entre 0 et 5 %, il y ait prédominance de l'augmentation de rigidité des chaînes.

Pour les copolyamides dérivés des polyamides 6,6 et 6,12, on observe également des paliers de température de fusion, mais il y a d'abord une légère baisse de la zone de fusion pour les très faibles teneurs en acide para amino benzoïque.

On peut étudier l'évolution des températures de fusion en fonction de deux paramètres, la teneur en acide para amino benzoïque et le nombre de maillons $-CH_2-$ existant entre deux fonctions acides aliphatiques consécutives.

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° IV - 6 et le diagramme n° IV - 2.

Le diagramme IV - 2 montre très nettement que c'est dans le copolyamide 6,6 qu'on peut introduire un maximum de noyaux aromatiques sans affecter le point de fusion. De même, pour le copolyamide 6,10, il y a stabilisation des températures de fusion pour des teneurs en acide para amino benzoïque comprises entre 10 et 30, pour le copolyamide 6,12 cette stabilisation encore moins marquée se situe entre 5 et 10 % en acide para amino benzoïque.

Diagramme IV 1

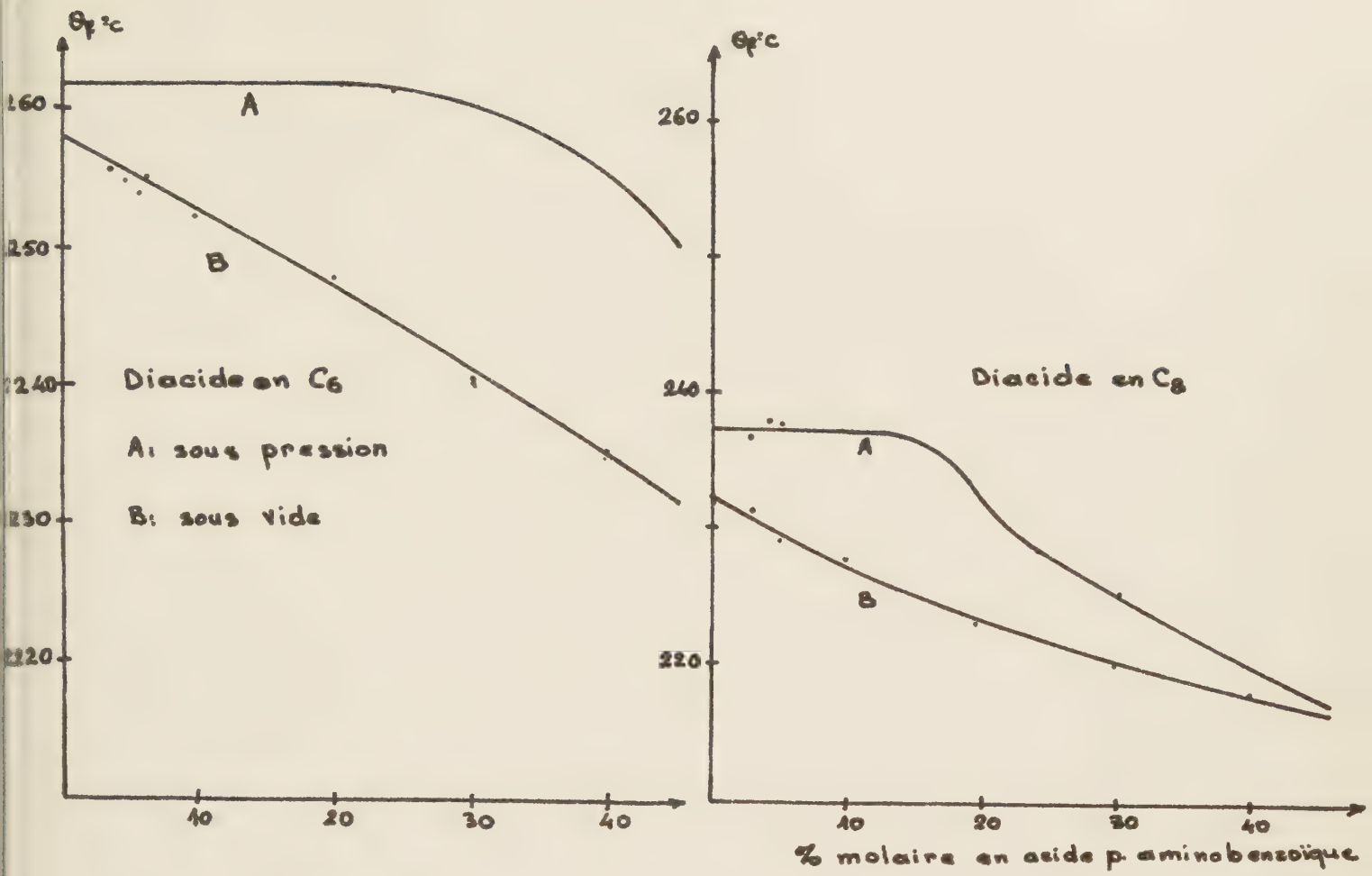


Diagramme IV 2

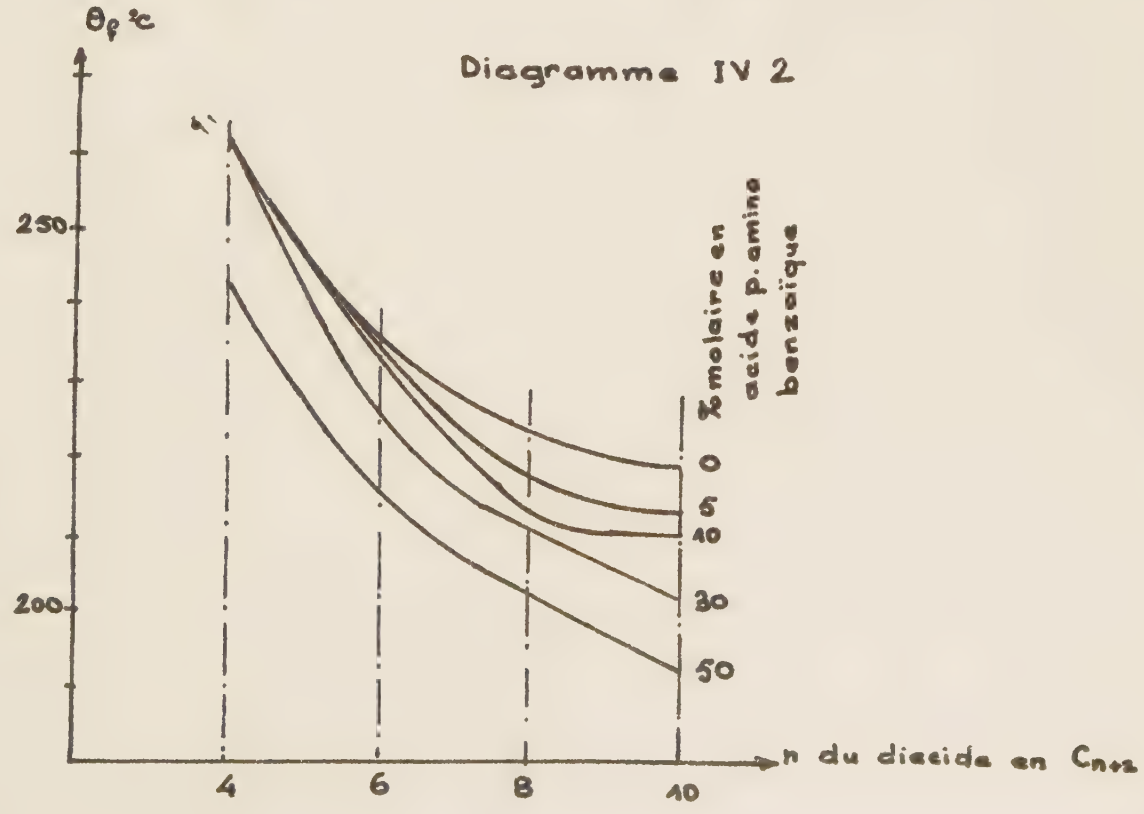


Tableau IV - 6

% acide PAB ⟶	0	5	10	30	50
C_6	260 - 262	262 - 264	260 - 262	258 - 260	240 - 243
C_8	234 - 236	235 - 238	234 - 237	222 - 225	214 - 215
C_{10}	221 - 224	214 - 216	210 - 212	208 - 211	200 - 203
C_{12}	216 - 219	211 - 213	209 - 212	198 - 202	188 - 191
↑ Diacides en	↑ Températures de fusion				

I. 6. Etude viscosimétrique

Les viscosités intrinsèques ont été déterminées à 25°C en solution dans l'acide formique. Elles sont exprimées en 100 ml/g. Les résultats sont regroupés dans les tableaux n° III - 1 à III - 4 (pages 34, 36, 38 et 40) et le diagramme IV - 3 pour les copolyamides élaborés sous pression.

Pour les quatre familles de copolyamides, il y a une nette augmentation de la viscosité pour les faibles teneurs. On observe un maximum de viscosité intrinsèque pour les pourcentages molaires suivants d'acide para amino benzoïque dans le mélange de départ :

5 % pour le copolyamide 6,6
4 % pour le copolyamide 6,8
2 % pour le copolyamide 6,10
1 % pour le copolyamide 6,12.

Pour les séries élaborées sous vide, on retrouve cette augmentation des viscosités (tableaux n° III - 19, page 68 et n° III - 20, page 70). Les gains sont du même ordre de grandeur, mais les viscosités intrinsèques et par suite les masses moléculaires sont plus faibles.

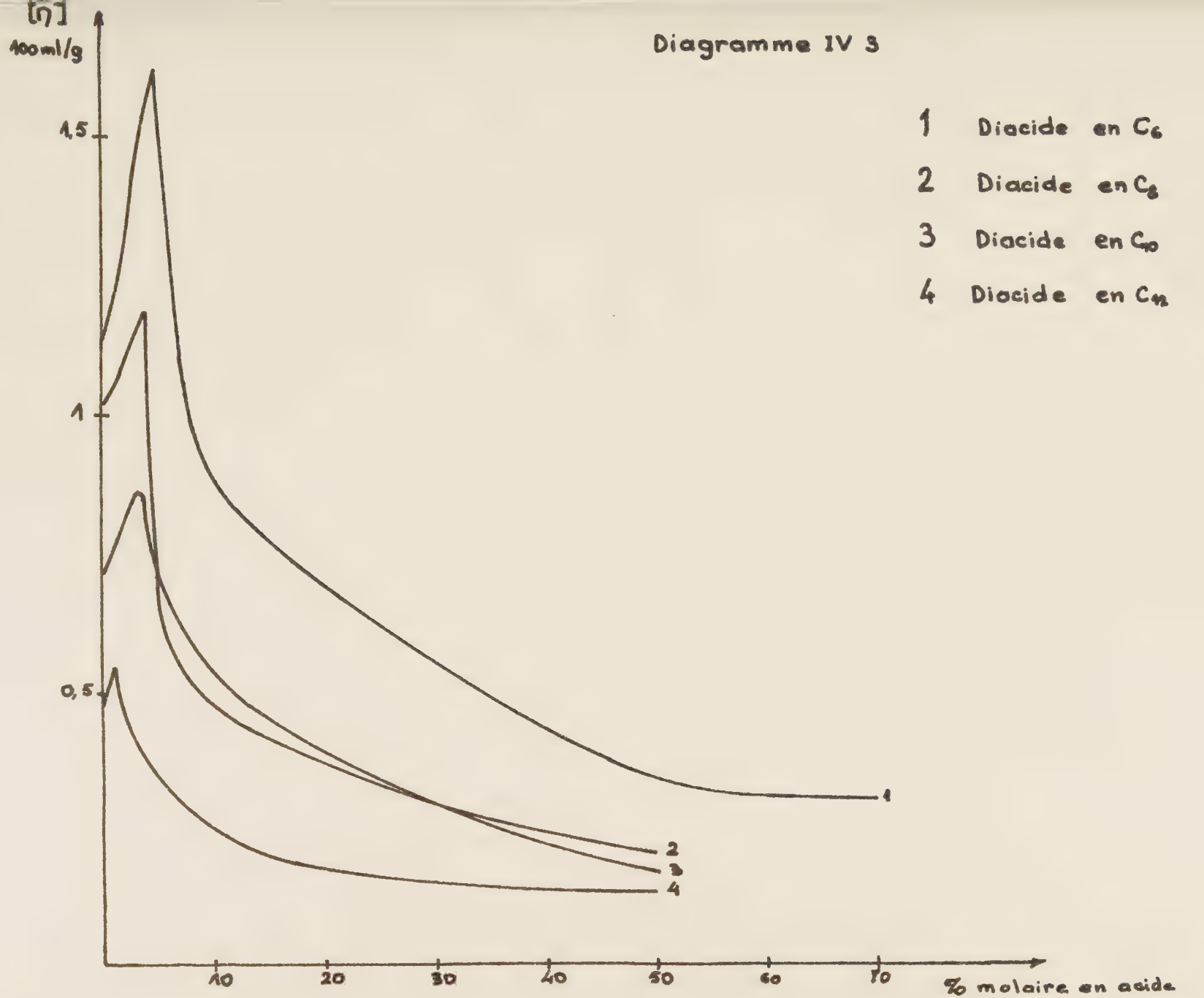
Pour la série de copolyamides 6,6 où le gain de viscosité intrinsèque est le plus grand, on a déterminé l'accroissement de la masse macromoléculaire en utilisant la relation classique :

$$\eta = K \, (M)^{\alpha} \qquad \text{(Ch. I - § II)}$$

Les constantes K et α ont été déterminées pour le polyamide 6,6 en solution dans l'acide formique :

$K = 110 \times 10^{-5}$ 100 ml/g
$\alpha = 0,72$

Diagramme IV 3



1 Diacide en C_6

2 Diacide en C_8

3 Diacide en C_{10}

4 Diacide en C_{12}

On a admis que l'introduction de faibles quantités d'acide para amino benzoïque perturbe suffisamment peu la structure pour que la relation reste valable dans le cas qui nous intéresse.

Masse macromoléculaire du polyamide 6,6 : 20 000
Masse macromoléculaire du copolyamide 6,6 à
5 % d'acide para amino benzoïque : 25 000

On obtient une augmentation de masse de l'ordre de 25 % pour un apport de 5 % en acide para amino benzoïque. Enfin, sur le diagramme IV - 4, on a porté les gains de viscosité intrinsèque en fonction du nombre de motifs $-CH_2-$ qui séparent deux fonctions acides aliphatiques consécutives.

I. 7. Etude des thermogrammes

La dégradation thermique des différents copolyamides a été étudiée par thermogravité dynamique dans l'air, sous la pression atmosphérique, ce qui représente les conditions les plus proches de l'utilisation normale de ces copolyamides.

Quelques essais effectués en atmosphère inerte (azote) ont montré que dans ces conditions les températures de début de dégradation augmentent très sensiblement.

Des essais isothermes d'une durée de deux heures ont été menés dans l'air et sous pression normale afin de caractériser l'amélioration du comportement thermique obtenue par passage du polyamide purement aliphatique au copolyamide contenant de l'acide para amino benzoïque. Ces essais ont été faits pour la teneur en acide para amino benzoïque donnant le maximum de viscosité intrinsèque et qui correspond aux meilleures propriétés thermiques. Ce gain de température est sensiblement égal à celui existant pour une perte de masse égale à 5 %.

Les résultats de ces essais sont regroupés dans les tableaux n° III - 1 à III - 4 (pages 34, 36, 38 et 40) et les

diagrammes n° III - 2 à III - 5 (pages 35, 37, 39 et 41)

Pour chaque famille de copolyamides, on porte en abcisse le pourcentage molaire en acide para amino benzoïque, en ordonnée les températures avec, comme paramètre pour chaque courbe, un pourcentage fixe de perte en masse.

On remarque que sur chaque série de courbes il existe une teneur en acide para amino benzoïque pour laquelle on observe une élévation brutale de la résistance à la dégradation thermique.

On étudie le gain des propriétés thermiques en fonction du nombre des motifs $-CH_2-$ qui séparent deux fonctions acides aliphatiques consécutives et en fonction de la teneur en acide para amino benzoïque.

Les résultats sont donnés par le tableau n° IV - 7 et le diagramme n° IV - 5.

Tableau n° IV - 7

Maximum de résistance à la dégradation thermique		Gain de résistance à la dégradation thermique en ° C.	
Polyamide initial	% molaire en acide PAB	vitesse de perte 1 % / 10°C	pour une perte en masse de 5%
6,6	5	50	40
6,8	4	24	21
6,10	2	18	18
6,12	1	20	13

Courbes n° (1) (2)

Diagramme IV 4

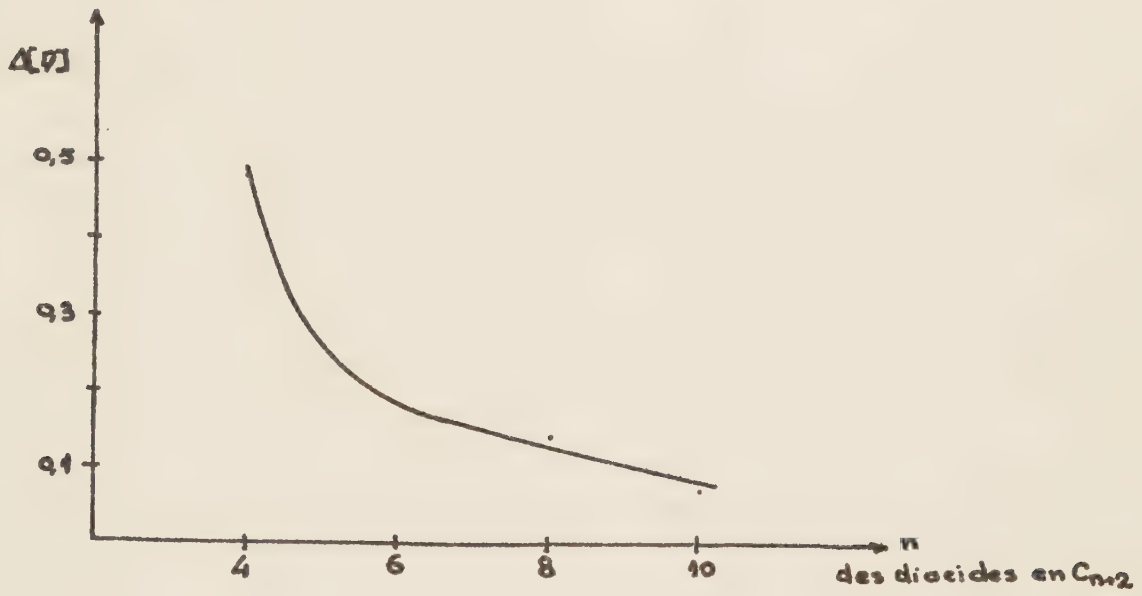
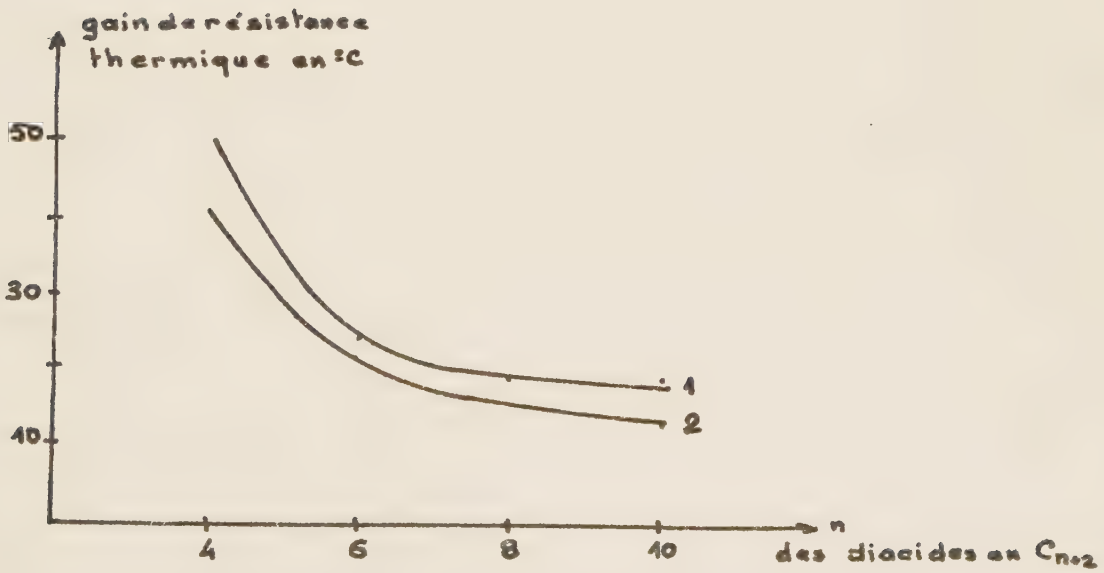


Diagramme IV 5



On constate que le pourcentage d'acide para amino benzoïque à introduire dans le mélange de départ pour obtenir les meilleures propriétés thermiques est une fonction décroissante du nombre de motifs $-CH_2-$ séparant deux fonctions acides consécutives. Les meilleures propriétés thermiques et les plus hautes viscosités intrinsèques correspondent aux mêmes teneurs en acide para amino benzoïque. Tout comme pour les viscosités intrinsèques le gain des propriétés thermiques décroît rapidement lorsque le nombre de motifs $-CH_2-$ entre deux fonctions acides croît.

On obtient le maximum d'amélioration pour le copolyamide 6,6 préparé à partir d'un mélange de départ comportant 5 % en mole d'acide para amino benzoïque.

II. Etude des copolyamides obtenus à partir des mélanges ternaires de diacide en C_{n+2}, de bis para amino benzoate d'hexaméthylène diamonium et d'hexaméthylène diamine.

Les résultats expérimentaux relatifs à cette série sont regroupés dans les tableaux n° III- 5 à III- 8 (pages 44, 45, 46 et 47).

Les propriétés de ces échantillons sont très sensiblement équivalentes aux propriétés des copolycondensats étudiés au paragraphe I.

Il revient donc au même d'introduire l'acide para amino benzoïque libre ou son sel d'hexaméthylène diamonium.

III. Etude des copolyamides obtenus à partir de mélanges d'acide para amino benzoïque et du sel du diacide en C_{n+2} avec l'hexaméthylène diamine

---

III. 1. Aspect des copolyamides bruts

Leur aspect à la sortie de l'autoclave est très voisin

de celui des produits de la série étudiée au paragraphe I. On note cependant que la tendance au jaunissement n'apparaît que pour des concentrations en cycles aromatiques plus élevées.

III. 2. Solubilité

Les caractères de solubilité sont identiques à ceux de la série étudiée au paragraphe I.

III. 3. Etude de la fusibilité

Les températures de fusion décroissent dès qu'il y a introduction d'acide para amino benzoïque. Il apparaît cependant des paliers de stabilisation pour les copolyamides dérivés des structures 6,6 et 6,10. Pour les deux autres séries, on observe une décroissance régulière des températures de fusion lorsque la teneur en cycles aromatiques croît.

Ces résultats sont regroupés dans les tableaux n° III - 9 à III - 12 (pages 49, 51, 53 et 55) et les diagrammes n° III - 6 à III - 9 (pages 50, 52, 54 et 56).

III. 4. Etude des viscosités

Dans toutes les séries de copolyamides, la viscosité décroît lorsque la teneur en acide para amino benzoïque augmente. Le maximum est observé pour le polyamide pur.

III. 5. Etude thermogravimétrique

La lecture des diagrammes n° III - 6 à III - 9 (pages 50, 52, 54 et 56) qui donnent des pertes de masse en fonction de la température et des teneurs en acide para amino benzoïque montre la disparition pratiquement totale de l'amélioration de la résistance thermique qui avait été observée dans les cas précédents pour de faibles teneurs en acide para amino benzoïque.

IV. Etude des copolyamides obtenus à partir de mélanges ternaires de diacide en C_{n+2}, de bis para amino benzoate d'hexaméthylène diamonium et de sel du diacide en C_{n+2} avec l'hexaméthylène diamine.

Les résultats expérimentaux relatifs à cette série sont regroupés dans les tableaux n° III - 13 à III - 16 (pages 58, 59, 60 et 61).

Les propriétés de ces échantillons sont analogues aux propriétés des échantillons de la série étudiée au paragraphe III.

Là encore, on constate que l'introduction de bis para amino benzoate d'hexaméthylène diamonium est équivalanet à l'intro duction d'acide para amino benzoïque.

V. Etude des copolyamides obtenus à partir de mélanges ternaires d'oligomères terminés par deux fonctions amines, d'acide para amino benzoïque et d'acide adipique

---

V. 1. Aspect des polycondensats

Les copolyamides à la sortie de l'autoclave sont plus foncés que ceux des séries précédentes ; ceci est probablement dû à une pureté poins grande des oligomères par rapport aux monomères étudiés précédemment.

V. 2. Solubilité

La ficilité de dissolution est moindre car les masses molaires sont probablement plus élevées que celles des échantillons des séries précédentes.

V. 3. Etude de la fusibilité

Le point de fusion est indépendant de la teneur en acide para amino benzoïque jusqu'à des valeurs de l'ordre de 30 %.

Dans le diagramme n° IV - 6, on a porté en abcisse la teneur en acide para amino benzoïque et en ordonnée les températures de fusion.

La courbe A a été obtenue pour les copolyamides préparés

à l'aide d'un trimère et la courbe B est relative aux copolyamides préparés à l'aide d'un pentamère.

Par rapport aux échantillons de la série préparée à partir de monomères, on observe une élèvation des points de fusion de 5°C.

V. 4. Etude des viscosités

Les valeurs sont regroupées dans les tableaux n° III - 17 (page 63) et III - 18 (page 64), et le diagramme n° IV - 7. La courbe A donne les résultats obtenus pour les copolyamides préparés à partir du pentamère, la courbe B est relative aux copolyamides préparés à partir du trimère. Les résultats obtenus pour les copolyamides préparés à partir des monomères sont donnés par la courbe en pointillés.

En rappelant les réserves émises au paragraphe I. 6, on peut donner un ordre de grandeur des masses macromoléculaires.

Pour le polyamide obtenu avec le pentamère 34 500
Pour le copolyamide obtenu avec le pentamère
et 5 % d'acide para amino benzoïque 49 000
Pour le polyamide obtenu avec le trimère 25 000
Pour le copolyamide obtenu avec le trimère
et 5 % d'acide para amino benzoïque 32 000

V. 5. Etude des thermogrammes

Les résultats de cette étude sont donnés par les tableaux n° III - 17 (page 63) et III - 18 (page 64) et les diagrammes III - 10 (page 64) et III - 11 (page 66).

On observe ici encore une augmentation brutale de la résistance à la dégradation thermique pour la teneur de 5 % en acide para amino benzoïque.

On voit que les températures de dégradation des copoly-

Diagramme IV6

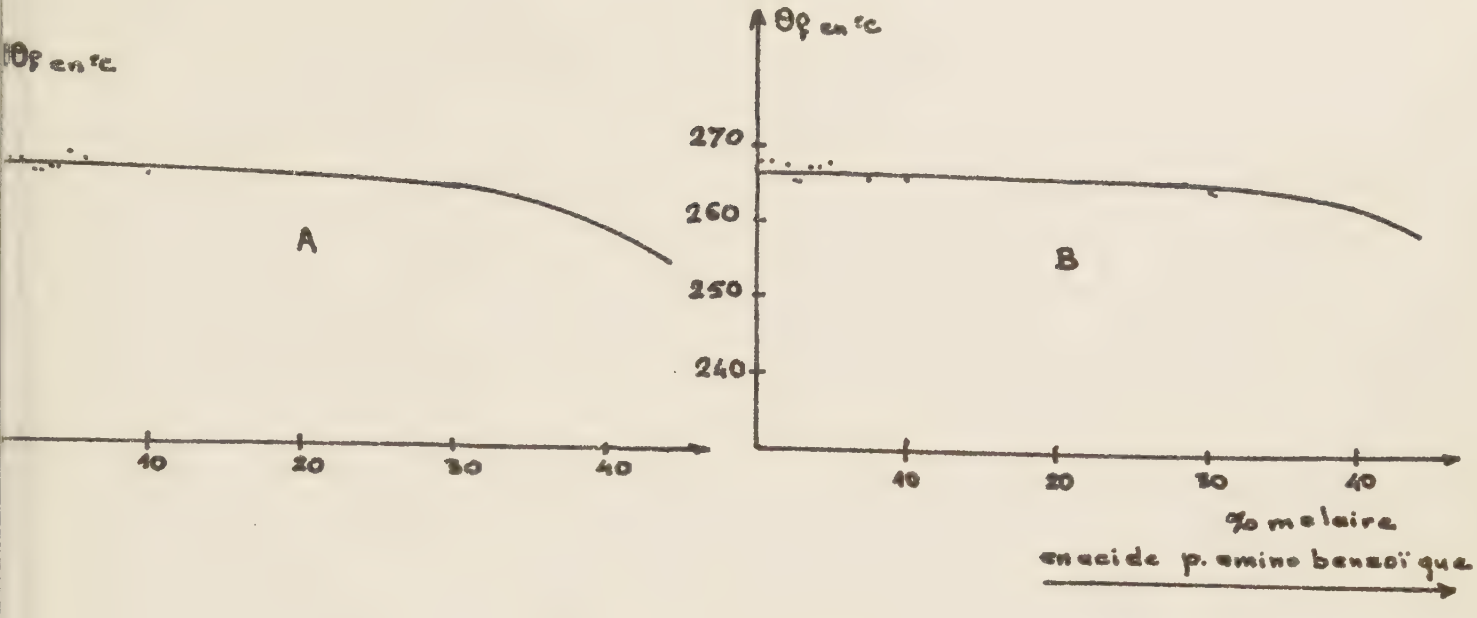
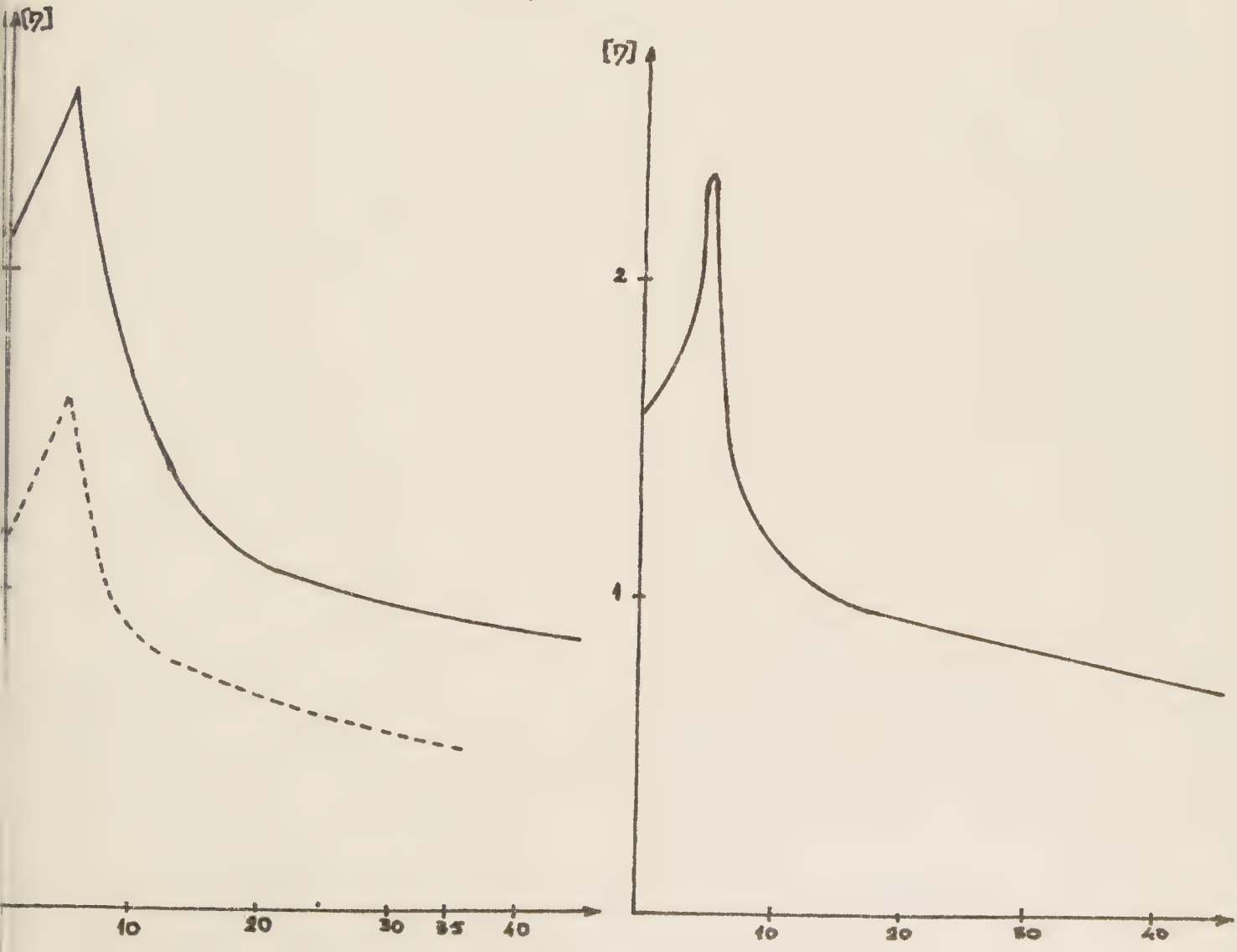


Diagramme IV 7

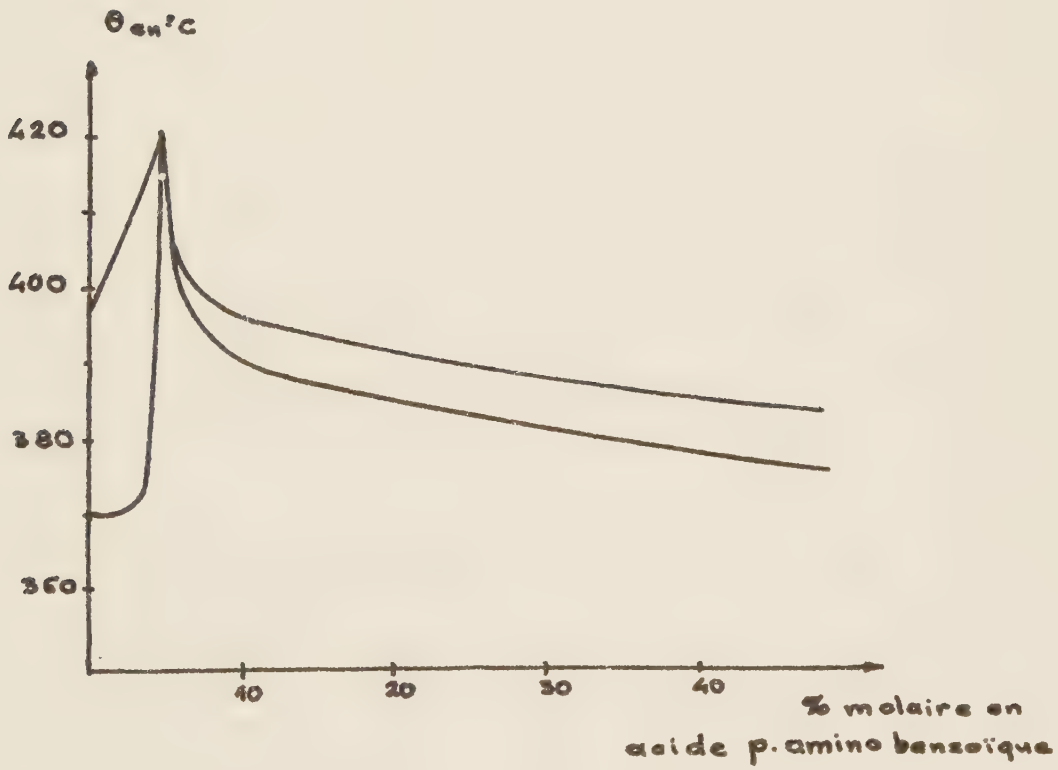


amides préparés à partir des oligomères sont supérieures à celles des copolyamides préparés uniquement à partir de monomères.

Si le gain de température entre le polyamide et le copolyamide à 5 % d'acide para amino benzoïque est moins important, cela est dû à une très nette amélioration de la résistance à la dégradation thermique du polyamide 6,6 lorsqu'il est préparé à l'aide d'oligomères et non plus à partir de monomères.

Sur le diagramme IV - 8, on a représenté les courbes correspondantes à une vitesse de perte en masse supérieure à 1 % par 10°C. La courbe A est relative aux copolyamides préparés à partir de monomères et la courbe B aux copolyamides préparés à partir du pentamère.

Diagramme IV 8



B - Matériaux préparés à partir de diacides isolés au chapitre II.

I. Etude des copolyamides obtenus à partir des mélanges ternaires de diacides en C_{n+2}, d'hexaméthylène diamine et de diacides dérivés du diphényl - 1,2 éthane

---

I. 1. Aspect des polycondensats bruts

Les polyamides se présentent à la sortie de l'autoclave sous la forme d'un solide qui adhère fortement au verre du récipient dans lequel la réaction de polycondensation a été effectuée. Tout comme pour les copolycondensats qui renferment de l'acide para amino benzoïque, il y a arrachement de particules de verre.

La couleur des polycondensats va du blanc au brun clair au fur et à mesure que la structure devient plus aromatique. Il faut noter que plus la teneur en diacide aromatique augmente, plus l'aspect des copolycondensats tend à être lacunaire. Ceci est en général une preuve de la difficulté qu'a eu l'eau de réaction à s'échapper et par conséquent est en accord avec une viscosité élevée du polycondensat fondu.

I. 2. Dissolution des copolyamides dans l'acide formique. Reprécipitation

On emploie la même technique pour la dissolution. On observe toujours le phénomène de gonflement (14) mais pour passer de l'état gonflé à l'état dissout, la quantité d'acide formique à ajouter peut être égale à vingt fois le volume introduit au départ soit le double des quantités qui étaient nécessaires pour les produits de la série contenant de l'acide para amino benzoïque.

Pour tous ces essais de solubilisation, on remarque que la facilité de mise en solution décroît quand la masse molaire et la teneur en diacide aromatique augmentent et aussi quand le nombre

de groupes $-CH_2-$ entre deux fonctions acides aliphatiques s'accroît.

La filtration à chaud et la reprécipitation à l'eau sont décrites au paragraphe A - I. 2.

I. 3. Aspect des polycondensats après reprécipitation

La couleur des produits reprécipités varie du blanc au jaunâtre (comme pour la série contenant de l'acide para amino benzoïque) lorsque le caractère aromatique s'accroît.

L'aspect va d'une poudre pour le produit non aromatique jusqu'à une structure fibreuse encore plus marquée que précédemment pour des teneurs en diacide aromatique donnant les viscosités intrinsèques maximum (voir tableaux n° III - 21 à III - 26, pages 74, 75, 76, 78, 79 et 80)

I. 4. Etude de la solubilité dans l'acide formque

(voir les conditions expérimentales au paragraphe A. 1. 4.)

Dans le tableau n° IV - 9, on a regroupé les résultats ; le volume d'eau indiqué est celui qui fait apparaître un louche dans la solution formique.

I. 5. Etude de la fusibilité

On remarque que le point de fusion reste très constant quelle que soit la composition du mélange de départ. Nous pensons que l'explication de cette constance est la même que celle donnée au paragraphe A - I. 5. pour les produits préparés à partir d'acide para amino benzoïque.

I. 6. Etude viscosimétrique

Les résultats relatifs à cette étude sont regroupés dans les tableaux n° III - 21 à III - 26 (pages 74, 75, 76, 78, 79 et 80).

Pour les copolyamides dérivés de la série 6,6 ou 6,8, on

Tableau IV - 9

Diacide en C_6					
% molaire en XY	volume d'eau en ml	% molaire en X_2Y	volume d'eau en ml	% molaire en X_5Y	volume d'eau en ml
0	7,8	0	7,8	0	7,8
5	6,0	4	5,8	2	5,4
Diacide en C_8					
0	7,5	0	7,5	0	7,5
4	5,9	2	5,6	1	5,2

retrouve bien des augmentations de viscosité comparables à celles obtenues pour les produits préparés à partir d'acide para amino benzoïque. L'ordre de grandeur des masses moléculaires obtenues est environ 16 000.

I. 7. Etude des thermogrammes

Les résultats sont regoupés dans les tableaux n° III - 21 à III - 26 (pages 74, 75, 76, 78, 79 et 80) et les diagrammes n° III - 14 (page 77) et III - 15 (page 81).

On remarque toujours qu'il y a une augmentation de la résistance à la dégradation thermique pour les copolycondensats à faible teneur en acide aromatique.

On note aussi que la résistance thermique maximum est obtenue pour un produit de la série contenant le diacide de type XY (chapitre II § II).

Ici encore, c'est avec la copolycondensat de type 6,6 que l'on obtient le gain de résistance thermique le plus élevé.

II. Etude des copolyamides obtenus à partir de mélanges ternaires d'acide adipique, d'hexaméthylène diamine et du diacide dérivé du diphényl - 1,3 indène

---

Lors de la préparation de ces échantillons, il se développe une coloration violette profonde dès qu'on homogénéise le mélange des trois produits.

II. 1. Aspect des polycondensats bruts

Les copolyamides se présentent à la sortie de l'autoclave sous forme d'un solide qui, contrairement aux séries précédentes, n'adhère pratiquement pas au verre du récipient dans lequel la copolycondensation a été effectuée.

La couleur passe du blanc pour le polyamide 6,6 à ocre pour le copolyamide à 1 % de diacide dérivé du diphényl - 1,3 indène, puis au brun pour les teneurs supérieures.

II. 2. Dissolution des copolyamides dans l'acide formique. Reprécipitation

On emploie la même technique de dissolution. On observe également le phénomène de gonflement et pour passer de l'état gonflé à l'état dissout, la quantité d'acide formique à ajouter est du même ordre de grandeur que pour les copolyamides contenant dans les mêmes proportions de l'acide para amino benzoïque.

La filtration à chaud et la reprécipitation sont décrites au paragraphe A - I. 2.

II. 3. Aspect des polycondensats après reprécipitation

La couleur va du blanc au brun clair lorsque la teneur en diacide dérivé du diphényl - 1,3 indène passe en pourcentage molaire de 0 à 5.

L'aspect est poudreux pour tous les copolycondensats à l'exception du copolycondensat ayant une teneur de 1 % molaire en diacide dérivé du diphényl - 1,3 indène. Ce polycondensat a un léger caractère fibreux.

II. 4. Etude de la fusibilité

On remarque que le point de fusion décroît régulièrement en fonction de l'accroissement de la teneur en diacide dérivé du diphényl - 1,3 indène.

II. 5. Etude viscosimétrique

Les résultats relatifs à cette étude sont regroupés dans le tableau n° III - 27 (page 83).

On retrouve, pour le copolyamide à 1 % de diacide dérivé du diphényl - 1,3 indène, une augmentation de viscosité comparable

à celle obtenue pour le copolyamide à 5 % d'acide para amino benzoïque par rapport au polyamide 6,6 de référence.

II. 6. Etude des thermogrammes

Les résultats sont regroupés dans le tableau n° III - 27 (page 83).

On remarque qu'il y a détérioration de la résistance thermique lorsque la teneur en diacide dérivé du diphényl - 1,3 indène augmente.

Chapitre V

POLYMERISATION CATIONIQUE DES PHENYL-1 ET DIPHENYL-1,3 INDENE

POLYMERISATION CATIONIQUE DES PHENYL - I ET DIPHENYL - 1,3 INDENE

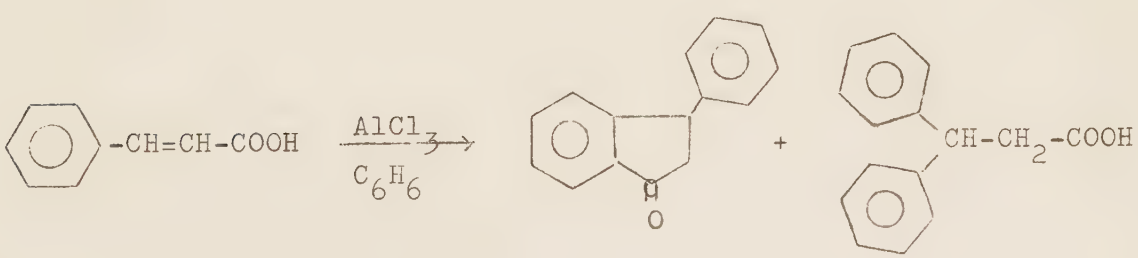
A - Préparation des monomères

I. Préparation du phényl - 1 indène

Ce composé est signalé par Kaspar Bott (15) sous le nom de phényl - 3 indène. Nous avons repris, avec une technique différente, la préparation de Kaspar Bott qui consiste à déshydrater le phényl - 3 indanol - 1. La méthode indiquée dans la littérature (déshydratation sur hydrogéno-sulfate de potassium) ne donne que de faibles quantités de phényl - 1 indène car l'essentiel du produit se résinifie. On a opéré par distillation sur sulfate de magnésium anhydre et obtenu le phényl - 1 indène avec un rendement de 95 % (aucun rendement n'est donné dans la littérature).

I. 1. Préparation de la phényl - 3 indanone - 1.

Elle a été isolée par Koelsh et Hoechman (16) selon le shéma réactionnel ci-dessous :



39% 25%

température de fusion : 78 °C

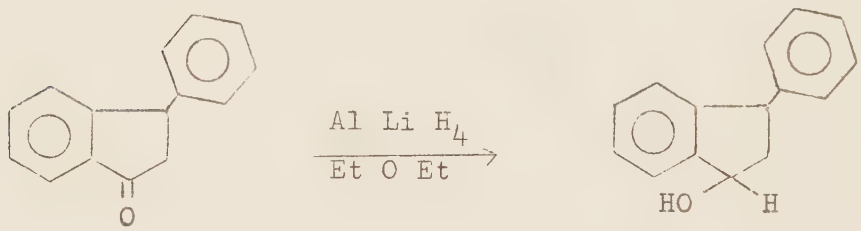
Le spectre de résonance magnétique nucléaire (R M N 2) montre :

- un massif complexe de 9 protons entre 6,9 et 7,9 ppm attribué aux protons aromatiques
- un massif de 4 pics d'un proton entre 4,40 et 4,65 ppm attribué au proton du carbone 3
- un massif de 8 pics de deux protons entre 2,35 et 3,45 ppm attribué aux protons du carbone 2.

I. 2. Préparation du phényl - 3 indanol - 1.

Il a été isolé par Martin Schenk Helmer Ruther et Helmut Jansen (17).

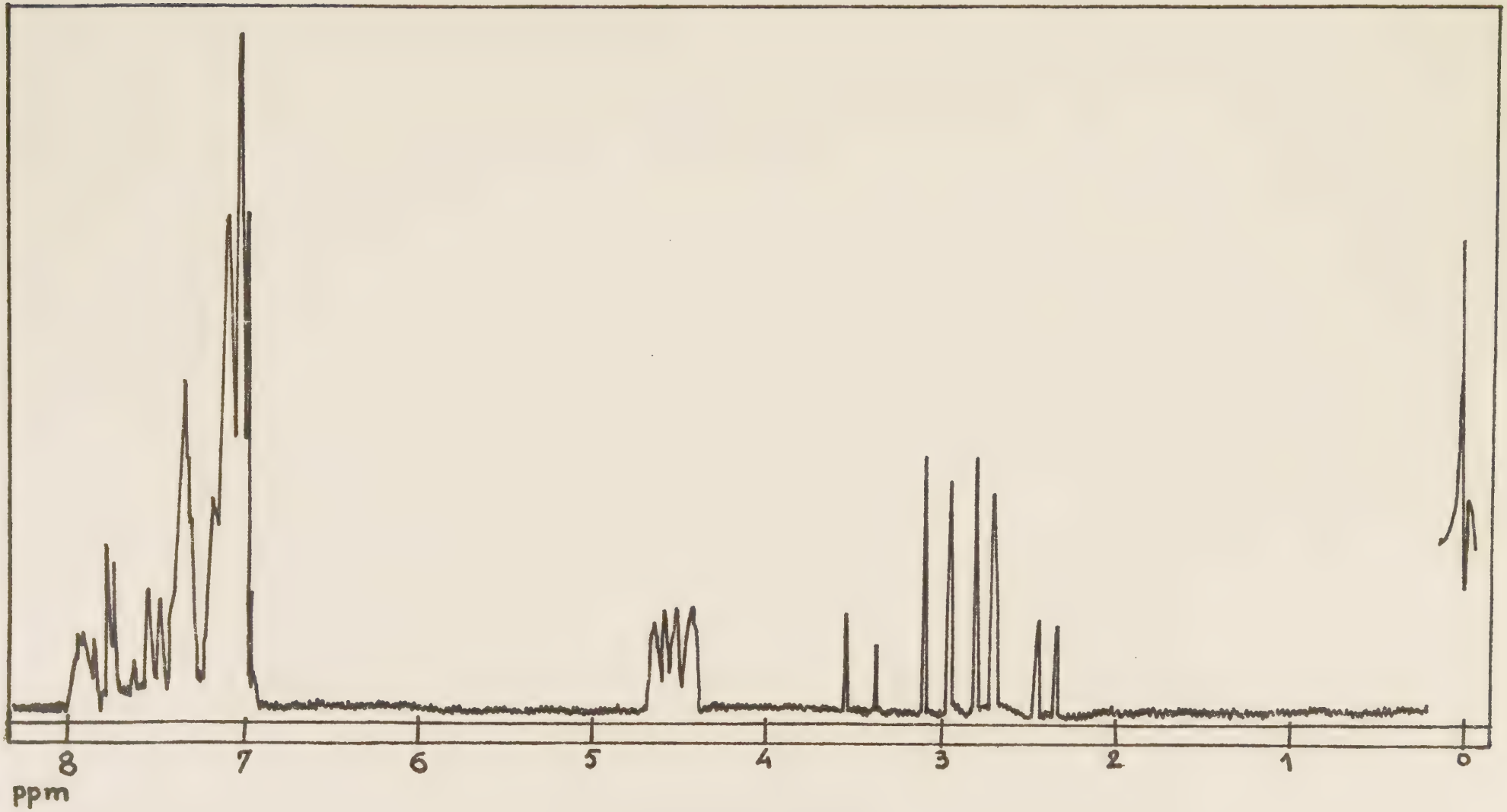
On a obtenu ce corps par réduction de la phényl - 3 indanone - 1 avec l'hydrure mixte d'aluminium et de lithium.



température de fusion : 79°C

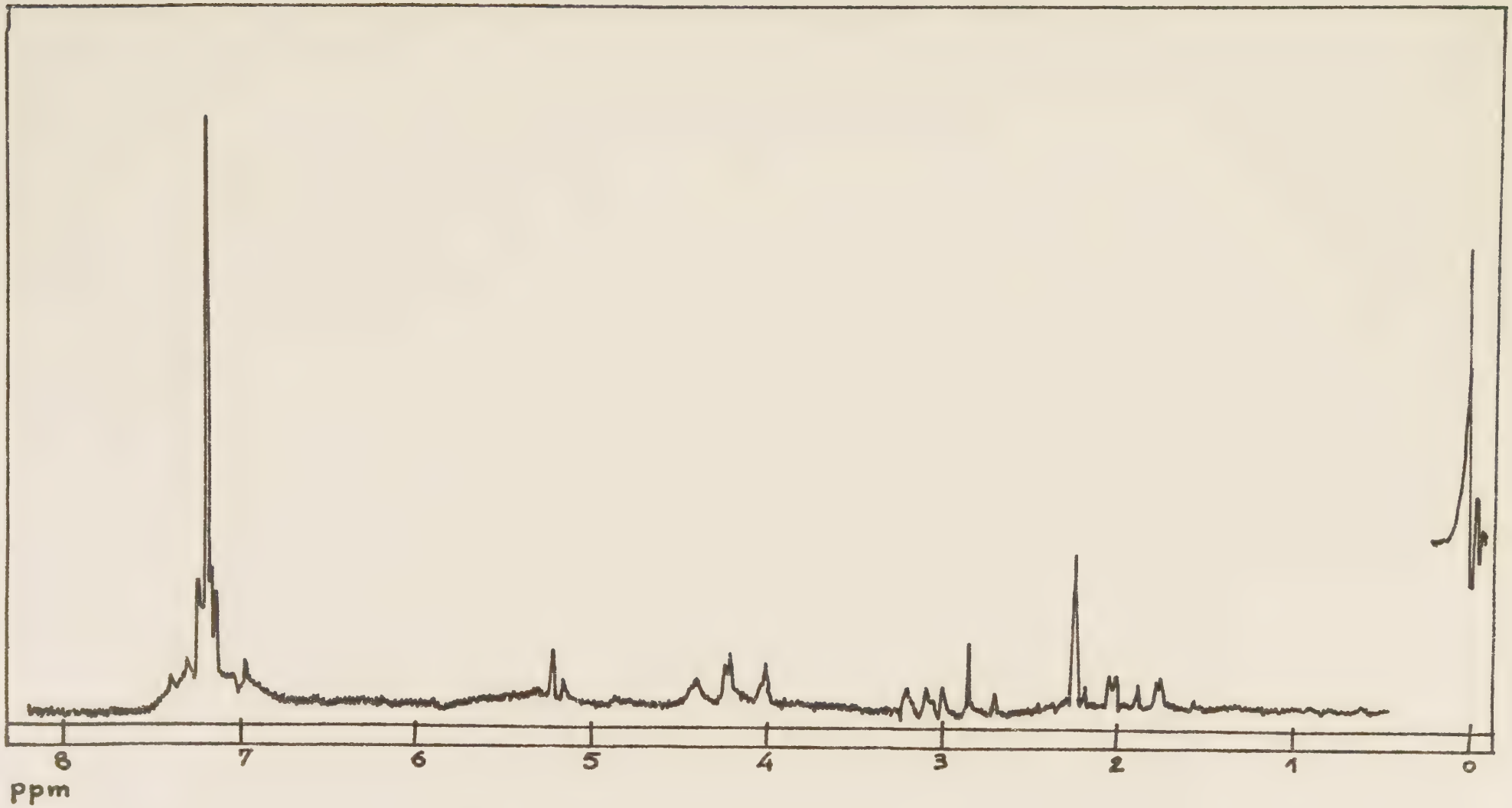
Le spectre de résonance magnétique nucléaire (R M N 3) montre :

- un massif complexe de 9 protons entre 6,70 et 7,70 ppm attribués aux protons aromatiques
- un massif de 1 proton entre 5,1 et 5,3 ppm attribué au proton en 1
- un massif de 1 proton entre 4,0 et 4,3 ppm attribué au proton en 3



Phényl 3 indanone 1

RMN 2



Phényl 3 indanol 1

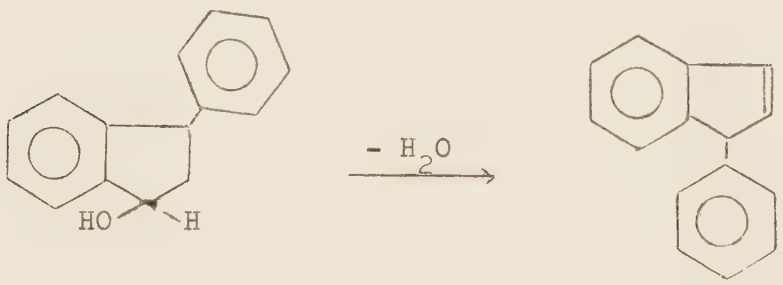
RMN 3

- un massif de deux protons entre 1,75 et 3,20 ppm attribué aux protons liés au carbone 2.

- un pic de 2,25 ppm attribué au proton de la fonction alcool.

I. 3. Préparation du phényl 1 - indène

On a obtenu ce produit par déshydratation du phényl - 3 indanol - 1.



température de fusion : 35 - 36°C.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire (R M N 4) montre :

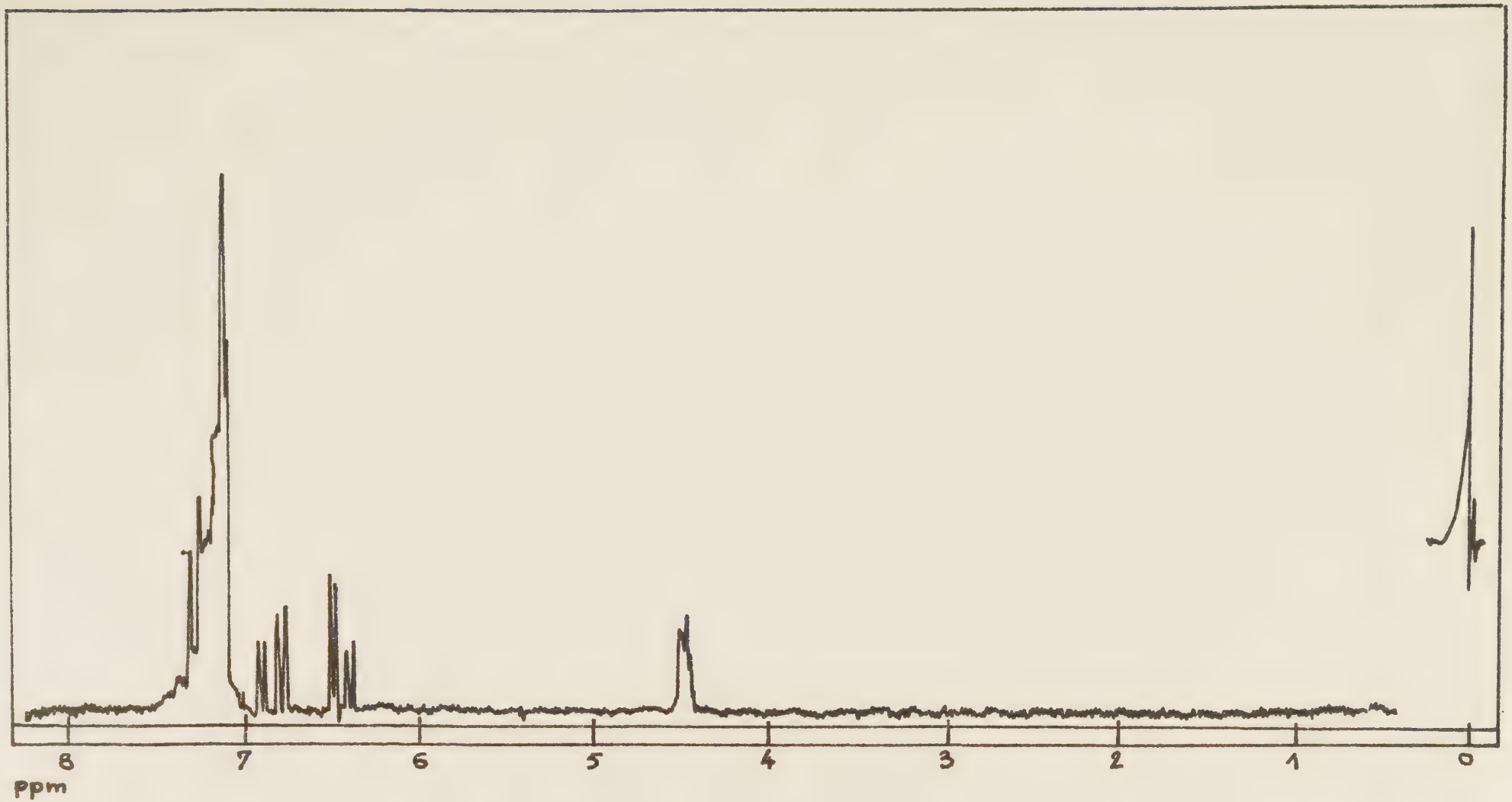
- un massif domplexe de 9 protons entre 6,9 et 7,4 ppm attribué aux protons aromatiques

- un massif de 8 pics pour 2 protons entre 6,4 et 6,9 ppm attribué aux protons portés par les carbone 2 et carbone 3.

- un triplet centré sur 4,5 ppm attribué au proton porté par le carbone 1, qui porte également le groupement phényl.

II. Préparation du diphényl - 1,3 indène

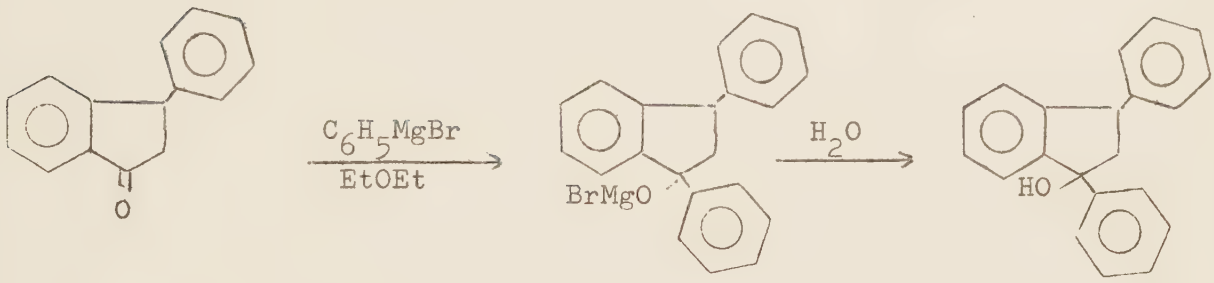
On a employé la préparation décrite par Charles Dufraisse de Léon Enderlin (18).



Phényl-1 indène

RMN 4

II. 1. Préparation du diphényl - 1,3 indanol - 1.



la température de fusion est : 94°C.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire a une résolution très médiocre (faible solubilité du diphényl - 1,3 indanol - 1). Il confirme cependant l'obtention de l'alcool.

II. 2. Préparation du diphényl - 1,3 indène.

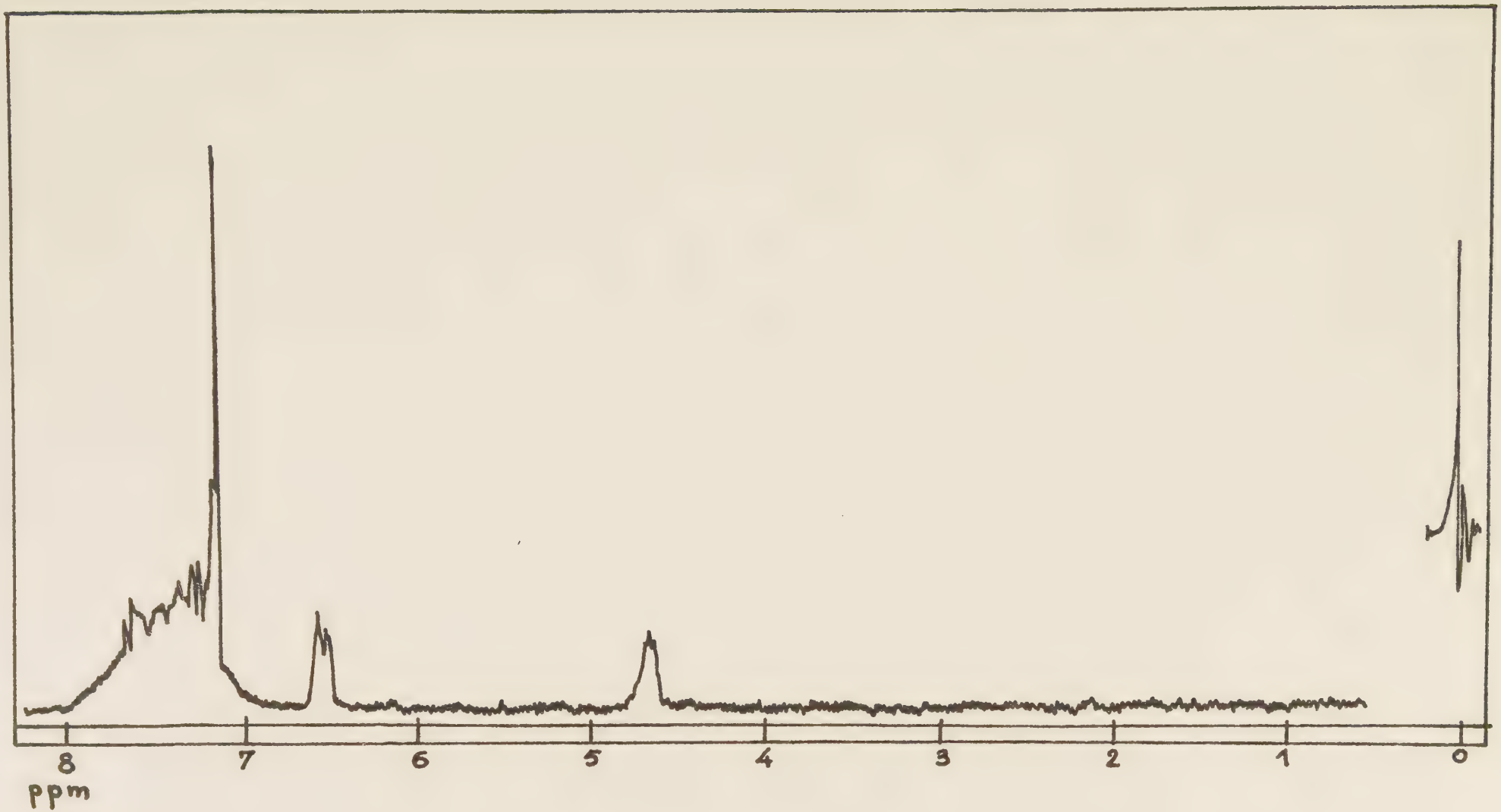
Cette préparation a été faite par déshydratation du diphényl - 1,3 indanol - 1.

La déshydratation est très aisée, elle se fait à froid avec P_2O_5 ou à chaud avec $Zn\ Cl_2$.

La température de fusion est : 68°C.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire (R M N 5) montre :

- un massif complexe de 14 protons entre 7,05 et 7,85 ppm attribué aux protons aromatiques
- un doublet centré à 6,67 ppm correspondant au proton porté par le carbone 2.
- un doublet centré à 4,7 ppm attribué au proton porté par le carbone 1.



Diphényl-1,3indène

RMN5

B - Polymérisation et copolymérisation des phényl - 1 et diphényl - 1,3 indènes

I. Polymérisation cationique du phényl - 1 indène

Tous les essais de polymérisation ont été faits dans le chlorure de méthylène comme solvant. Dans le tableau B - 1, R % représente le rendement en polymère précipité par le méthanol.

L'ensemble des analyses montre qu'il n'y a aucune modification de composition en cours de polymérisation.

Tous les polymères obtenus sont infusibles et insolubles et résistent sans détérioration apparente (analyse constante) à un reflux de 72 heures dans un alkyl benzène dont la température d'ébullition est voisine de 370°C.

L'étude comparative des spectres d'absorption infrarouge du phényl - 1 indène, de la phényl - 1 indanone, du diphényl - 1,3 indène, du polyindène et du poly(phényl - 1 indène) laissent penser que l'insolubilisation du polymère est due au fait que le carbocation attaque à la fois la double liaison (polymérisation normale) et la position 4 du cycle phényle substituant.

Remarque : un essai de polymérisation radicalaire n'a donné aucun résultat.

II. Copolymérisation du phényl - 1 indène et de l'indène

Dans tous les cas, le solvant est le chlorure de méthylène anhydre, l'amorceur le tétrachlorure de titane et la température de polymérisation est de - 72°C. R % désigne le rendement en copolymère précipité par le méthanol.

Tableau B - 1

Amorceur	C mole/l	temps en mn	températ en °C	R %
$TiCl_4$	10^{-2}	5	-72	6
$TiCl_4$	10^{-1}	10	-72	95
$TiCl_4 + H_2O$ (traces)	10^{-2}	5	-72	0
BF_3	saturé	5	-72	90
Ethyl éthérate de BF_3	10^{-2}	5	15	15
Méthyl éthérate de BF_3	10^{-2}	5	15	15
H_2SO_4	10^{-2}	10	-72	0
$AlCl_3$	10^{-2}	5	15	92
CF_3COOH	10^{-2}	10	-72	0
CCl_3COOH	10^{-2}	10	-72	0

Dans une première série d'expériences, nous avons pris des concentrations molaires en amorceur et en monomères respectivement égales à 0,01 et 0,5, un temps de contact de 5 minutes. Les résultats sont donnés par le tableau B - 2.

Dans une seconde série d'expériences, nous avons pris des concentrations en amorceur et en monomères respectivement égales à 0,1 et 0,5 et un temps de contact de 2 heures ; le rendement est dans ce cas toujours égal à 100 %.

Les résultats sont donnés par le tableau B - 3.

III. Dimérisation du phényl - 1 indène

Le phényl - 1 indène a été dimérisé par action d'acide sulfurique ou de tétrachlorure d'étain. Pour les deux méthodes, on obtient un rendement de 90 %.

La température de fusion est 172°C. La masse moléculaire déterminée par cryoscopie dans le benzène est égale à 370 (calculée pour un dimère M = 384).

Le spectre infrarouge de ce dimère est très voisin du spectre du polyindène avec toutefois une bande supplémentaire à 14,3 microns, qui correspond à la monosubstitution du cycle phényle.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire n'a pas une résolution suffisante en raison de la faible solubilité du dimère dans les solvants deutérés dont nous disposons.

IV. Polymérisation du diphényl - 1,3 indène

Tous les essais de polymérisation par amorçage par le tétrachlorure de titane utilisé avec des concentrations comprises

Tableau B - 2

% en moles $\emptyset_1$ indène	% en moles indène	R%	[η]
0	100	95	1,5
16,5	83,5	77	0,18
40,5	59,5	50	0,14
67,5	32,5	8	0,12
74	26	9	0,09
100	0	0	

Tableau B - 3

% en moles $\emptyset_1$ indène	% en moles indène	[η]
100	0	
82,5	17,5	0,1
63	37	0,11
38	62	0,12
21	79	0,21
0	100	1,0

entre 10^{-2} mole par litre et 1 mole par litre se sont révélés négatifs, quelle que soit la température.

Un essai de polymérisation radicalaire dans des conditions similaires à celles employées pour le phényl - 1 indène s'est également révélé négatif.

Cette impossibilité à polymériser s'explique très bien à l'aide du modèle moléculaire représentant le dimère du diphényl - 1,3 indène. La double liaison qui se trouve activée est incapable, à cause de l'encombrement stérique, d'aller attaquer une autre molécule de diphényl - 1,3 indène.

V. Dimérisation du diphényl - 1,3 indène

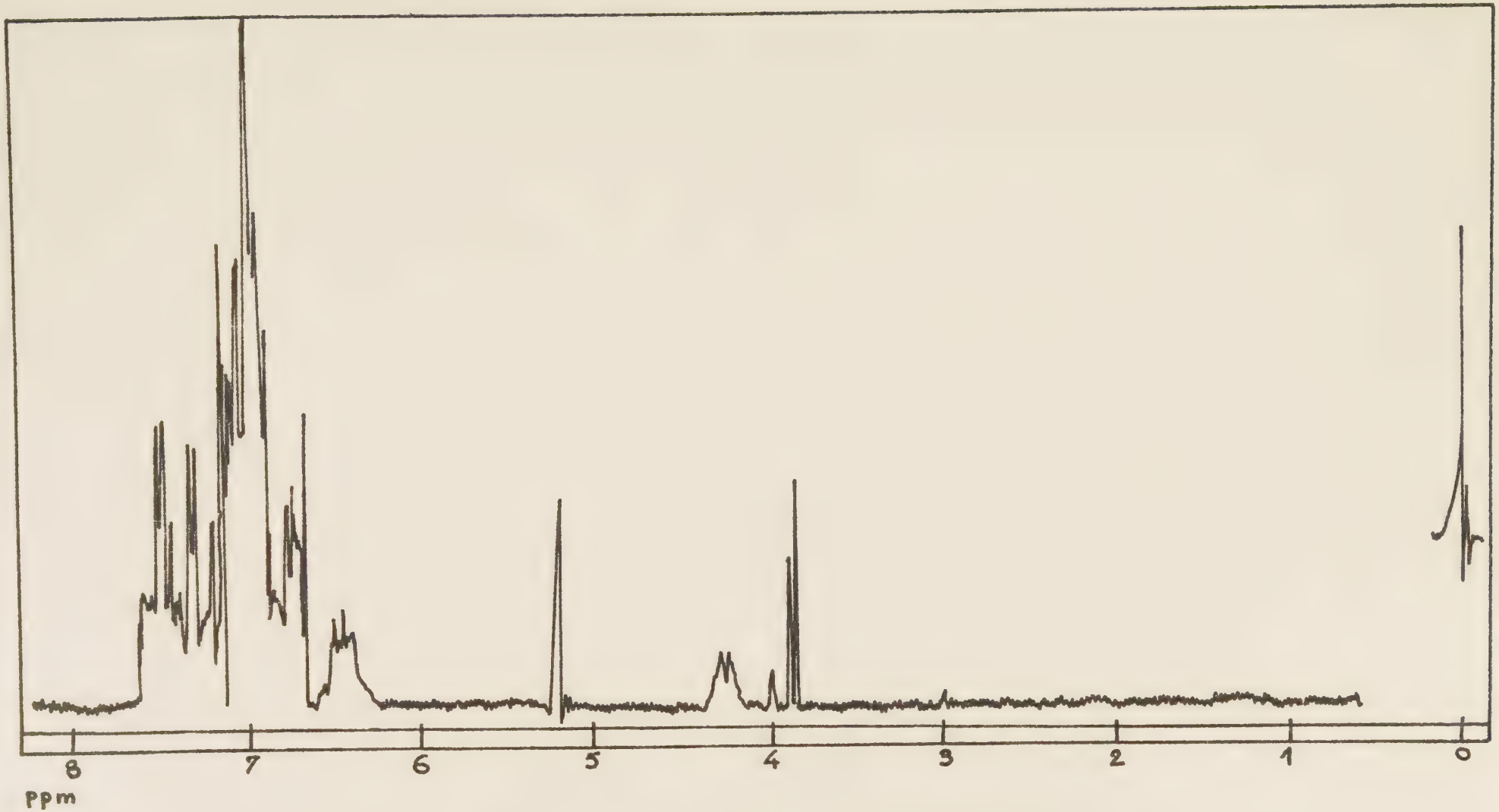
Seul l'essai avec le tétrachlorure d'étain a été positif ; il a donné, avec un rendement de 80 %, un dimère fondant à 226°C.

La masse moléculaire déterminée par ébulioscopie dans le chloroforme est égale à 480 (calculé pour un dimère M = 536).

Le spectre de résonance magnétique nucléaire (R M N 6) montre :

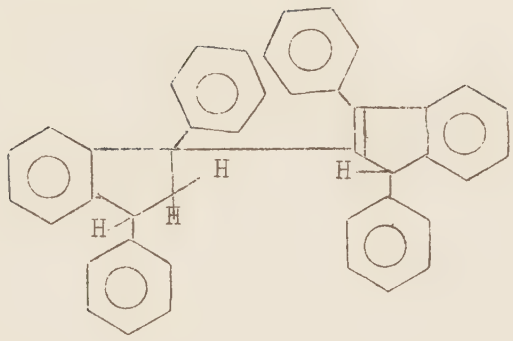
- un massif complexe de 28 protons entre 6,39 et 7,61 ppm attribué aux protons aromatiques.
- un pic d'un proton à 5,20 ppm attribué au proton porté par le carbone 1
- un massif complexe de 2 protons entre 3,80 et 3,98 ppm attribués aux protons fixés sur le carbone 2

La formule de ce dimère peut s'écrire :



Dimère du diphényl-1,3 indène

RMN6



Remarque : Marvel et Pacevitz (6) obtiennent une dimérisation du phényl - 3 indène par action d'une solution d'acide iodhydrique sur ce corps. L'application de cette méthode aux phényl - 1 indène et diphényl - 1,3 indène a laissé les monomères inchangés.

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

CONCLUSION GENERALE

L'abondance des résultats numériques, le nombre et la dépendance des facteurs qui interviennent dans leur détermination nous ont incité à regrouper tout d'abord les principaux résultats sous forme de tableaux.

Dans ceux-ci :

Cn désigne le diacide à n atomes de carbone

D_6 désigne l'hexaméthylène diamine

APAB, l'acide para amino benzoïque

BPABD, le bis para amino benzoate d'hexaméthylène diamonium

XnY, les diacides dérivés du diphényl - 1,2 éthane dont la préparation est décrite au chapitre II § II

D I, le diacide dérivé du diphényl - 1,3 indène dont la préparation est décrite au chapitre II § III

F, la température à partir de laquelle la perte en masse devient supérieure à 1% par 10°C.

Tableau C-1 Diacide en C_6

	polyamide				copolyamide ayant les meilleures propriétés				
	η	$\Delta\eta$	F	Δ F	%	η	$\Delta\eta$	F	Δ F
C_6 D_6 APAB	1,13		370		5	1,60	0,47	420	50
C_6 D_6 PABD	1,13	0	370	0	5	1,62	0,49	421	51
Sel C_6 D_6 APAB	1,60	0,47	369	0	5	0,91		372	0
Sel C_6 D_6 PABD	1,60	0,47	369	0	5	0,94		373	0
Trimère APAB	1,58	0,45	396	26	5	2,32	1,19	419	49
Pentamère APAB	2,10	0,97	398	28	5	2,58	1,45	422	52
D_6 C_6 X Y	1,13	0	370	0	5	1,83	0,70	410	40
D_6 C_6 X_2Y	1,13	0	370	0	4	1,75	0,62	405	35
D_6 C_6 X_5Y	1,13	0	370	0	2	1,53	0,40	405	35
D_6 C_6 D I	1,13	0	370	0	1	1,67	0,54	367	0

Tableau C-2 Diacide en C_8

	polyamide				copolyamide ayant les meilleures propriétés				
	η	$\Delta\eta$	F	ΔF	%	η	$\Delta\eta$	F	ΔF
C_8 D_6 APAB	1,01		395		4	1,19	0,18	419	24
C_8 D_6 PABD	1,02	0	395	0	4	1,30	0,29	413	18
Sel C_8 D_6 APAB	1,19	0,18	398	0	4	0,83		400	5
Sel C_8 D_6 PABD	1,19	0,18	399		4	0,87		402	7
D_6 C_8 X Y	1,01	0	395	0	4	1,60	0,59	418	23
D_6 C_8 X_2Y	1,01	0	395	0	2	1,15	0,14	412	17
D_6 C_8 X_5Y	1,01	0	395	0	1	1,15	0,14	408	13

Tableau C-3 Diacide en C_{10}

	Polyamide				Copolyamide ayant les meilleures propriétés				
	η	$\Delta\eta$	F	ΔF	%	η	$\Delta\eta$	F	ΔF
C_{10} D_6 APAB	0,71		387		3	0,85	0,14	405	18
C_{10} D_6 PABD	0,72	0	396	9	3	0,85	0,14	408	21
Sel C_{10} D_6 APAB	1,13	0,42	395	8	3	0,75		404	17
Sel C_{10} D_6 PABD	1,14	0,43	395	8	3	0,79	0,08	405	18

Tableau C-4 Diacide en C_{12}

C_{12} D_6 APAB	0,47		390		1	0,54	0,07	410	20
C_{12} D_6 PABD	0,48	0	390	0	1	0,57	0,10	410	20
Sel C_{12} D_6 APAB	0,87	0,40	410	20	1	0,68		410	20
Sel C_{12} D_6 PABD	0,88	0,41	410	20	1	0,70		410	20

L'examen des tableaux C_1 à C_4 permet de faire les constatations suivantes en ce qui concerne les viscosités intrinsèques des polymères obtenus.

1°) On opère à partir d'un mélange du diacide et de la diamine en ce qui concerne le système de base, l'acide para amino bnezoïque y étant introduit à l'état libre ou à l'état de bis para amino benzoate.

On constate que $[\eta]$ passe par un maximum pour une teneur en aicde para amino benzoïque du mélange de départ nettement définie et dépendant du système choisi : 5 % pour le diacide en C_6, 4 % pour le diacide en C_8, 2 % pour le diacide en C_{10}, 1 % pour le diacide en C_{12}. L'amine reste dans tous les cas l'hexaméthylène diamine.

2°) On opère à partir du sel d'hexaméthylène amonium du diacide choisi en ce qui concerne le système de base, l'acide para amino benzoïque y étant introduit soit à l'état libre soit à l'état de bis para amino benzoate. La viscosité intrinsèque est maximum pour le polyamide de base, elle décroît dès l'introduction d'acide para amino benzoïque.

3°) On prépare au préalable des diamines macromoléculaires (trimères et pentamères définis au chapitre II § IV) et on les polycondense avec le diacide en C_6. On constate que les polyamides obtenus présentent, par rapport au polyamide 6,6 classique un gain de viscosité notable. Si, en plus, on introduit dans ce mélange de l'acide para amino benzoïque, on observe à nouveau un maximum de $[\eta]$ pour la même teneur que celle décrite au 1°), mais avec obtention d'une viscosité intrinsèque nettement plus élevée.

4°) Lorsqu'on opère à partir d'un des mélanges comprenant le diacide en C_6 ou en C_8 l'hexaméthylène diamine et l'un des diacides X_nY, on retrouve des phénomènes analogues à ceux observés avec l'acide para amino benzoïque.

5°) Lorsqu'on part du mélange du diacide en C_6 de l'hexaméthylène diamine et du diacide D I dérivé du diphényl- 1,3 indène, on observe comme avec l'acide para amino benzoïque l'existence d'un maximum pour une fraction molaire déterminée du diacide D I.

Pour ce qui est des augmentations de résistance à la dégradation thermique caractérisée par l'augmentation ΔF de la température de début de dégradation, les conclusions générales suivantes peuvent être données :

1°) Addition d'acide para amino benzoïque

a) on part du mélange diacide diamine. On observe que ΔF est maximum en même temps que $\Delta[\eta]$ c'est-à-dire pour le même pourcentage en acide para amino benzoïque dans le mélange de départ.

b) on part du sel d'amonium de la diamine et du diacide ; on constate que ΔF est nul.

c) on prend comme point de départ les trimères et pentamères (définis au chapitre II § IV); deux faits méritent d'être cités :

α. l'homopolyamide préparé à partir de ces séquences présente par rapport à l'homopolyamide préparé à partir du diacide et de la diamine une nette augmentation de ΔF.

β. le copolyamide (obtenu par introduction d'acide para amino benzoïque) ne présente par rapport au copolyamide obtenu à partir des monomères de base (c'est-à-dire non associés au préalable) aucun gain de ΔF mais par rapport à l'homopolyamide défini en α, on observe un gain appréciable.

2°) L'addition de diacides du type XnY dans les mélanges de départ en C_6 et C_8 donne des résultats similaires à ceux obtenus avec l'acide para amino benzoïque.

3°) Le diacide dérivé du diphényl - 1,3 indène n'introduit aucune amélioration des propriétés thermiques.

De l'analyse de ces résultats, il est, pour le moment, difficile de tirer des conclusions au sujet des mécanismes ; cependant, certaines hypothèses peuvent être faites :

On constate que le maximum de $[\eta]$ est obtenu lorsqu'on introduit l'acide para amino benzoïque dans le mélange diacide diamine, mais que ce maximum n'est plus observé si ces deux derniers composés sont utilisés sous forme de leur sel.

Or, la fonction acide de l'acide para amino benzoïque est plus forte que celle des diacides aliphatiques employés. Il semble donc que la première étape doit être la formation du bis para amino bnezoate d'hexaméthylène diamomium. Ceci est en accord avec le fait que si l'on introduit l'acide para amino benzoïque soit sous forme libre, soit sous forme de bis para amino benzoate d'hexaméthylène diamonium, on n'observe aucune modification des résultats quantitatifs obtenus.

Il semble donc très probable que la participation du bis para amino benzoate d'hexaméthylène diamonium à la réaction se fasse avant la formation du sel entre le diacide en Cn et l'hexaméthylène diamine.

Le fait qu'il n'y ait pas amélioration des propriétés thermiques du copolyamide préparé à l'aide du diacide dérivé du diphényl - 1,3 indène doit être probablement dû à l'oxydabilité des doubles liaisons résiduelles.

L'étude de la polymérisation du phényl - 1 indène par amorçage cationique a montré que ce monomère était susceptible de se polymériser. Cependant les réactions parasites de type Friedel et Crafts, au cours desquelles le cation en 3 du phényl - 1 indène attaque la position para du phényle substituant, perturbent cette polymérisation en donnant des branchements et rétifications qui amènent l'insolubilisation du produit.

La dimérisation de ce monomère a été précieuse en ce sens qu'elle amène des renseignements sur le mécanisme de dimérisation des monomères indèniques.

Cependant, c'est surtout dans le cas du diphényl - 1,3 indène que les résultats sont probants. En effet, le spectre de résonance magnétique nucléaire de ce composé a pu être enregistré dans d'excellentes conditions et il confirme la dimérisation avec association d'une structure indène et d'une structure indane.

Nous terminerons en soulignant l'excellente thermostabilité du poly(phényl - 1 indène) qui est stable en continu à 360°C.

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre I

PREPARATION DES SELS DES DIACIDES ET DIAMINES

I. Obtention et purification des sels

I. 1. Technique de préparation

Nous avons opéré en solution dans un mélange d'eau et d'alcool éthylique (170 g pour 815 g d'éthanol à 95°). Une mole de diacide et une mole d'hexaméthylène diamine sont introduits à froid sous vive agitation, la suspension est alors portée au reflux le temps nécessaire à une dissolution complète du sel qui se dépose ensuite par refroidissement lent. La purification se fait par recristallisations successives dans un mélange eau éthanol identique à celui utilisé pour la préparation.

I. 2. Analyse des composés obtenus

Sel dérivé du	% calculés			% trouvés		
	C	N	H	C	N	H
Diacide en C_6	54,94	10,68	9,99	54,8	10,6	10,0
Diacide en C_8	57,90	9,65	10,41	57,8	9,6	10,3
Diacide en C_{10}	60,35	8,80	10,76	60,4	8,6	10,8
Diacide en C_{12}	62,39	8,08	11,05	62,2	8,2	11,1
Acide PAB	61,52	14,35	7,74	61,4	14,1	7,6

II. Préparation d'un diacide à partir du diphényl - 1,2 éthane et du chlorure d'adipyle

II. 1. Préparation du dichlorure d'adipyle

II. 1. 1. Bibliographie

Le dichlorure d'adipyle est un liquide incolore bouillant à 126°C sous 14 mm de mercure avec une décomposition notable.

II. 1. 1. Préparation

Nous avons préparé le chlorure d'adipyle de deux façons.

A partir du chlorure de thionyle : on ajoute une molécule d'acide adipique à deux molécules de chlorure de thionyle, plus un excès de 10 % et on porte le ballon à 40°C au bain marie. La réaction est assez vive ; quand elle semble terminée, il reste un liquide légèrement brun. La température du bain marie est augmentée progressivement jusqu'à 80°C; pendant cette montée en température, le ballon est maintenu sous une pression réduite : 20 à 25 mm de mercure. Cette opération est poursuivie jusqu'à ce que le liquide commence à brunir.

Le dichlorure d'adipyle distille avec une décomposition notable à 126°C sous 14 mm de mercure. Le rendement en dichlorure distillé est de 65 % dans le meilleur des cas.

A partir du pentachlorure de phosphore : dans un ballon on introduit 450 g de pentachlorure de phosphore, puis par petites portions 144 g d'acide adipique finement pulvérisé ; la réaction démarre presque immédiatement et devient assez énergique ; il faut cependant l'achever par chauffage au bain marie à 100°C et sous une pression réduite : 20 à 25 mm de mercure ; lorsqu'il ne se produit

plus aucun dégagement, on laisse refroidir et le ballon est équipé d'une colonne de Vigreux. On procède alors à une distillation fractionnée. Après une première rectification, le produit distillé est presque incolore, mais il n'est pas pur ; une seconde rectification est nécessaire.

Les analyses nous ont donné les résultats ci-après pour le dichlorure d'adipyle préparé à l'aide du chlorure de thionyle ou du pentachlorure de phosphore.

Agent chlorurant	% trouvés		% calculés	
	C	H	C	H
$SO\ Cl_2$	39,5	4,5	39,37	4,41
$P\ Cl_5$	39,6	4,6	39,37	4,41

II. 2. Préparation d'un diacide dérivé du diphényl - 1,2 éthane

II. 2. 1. proportions des réactifs en présence :

2 moles de dichlorure d'adipyle

1 mole de diphényl - 1,2 éthane

1 mole de trichlorure d'aluminium

II. 2. 2. Concentration totale :

5 g de diphényl - 1,2 éthane dans 250 ml de chlorure de méthylène.

II. 2. 3. Formation du complexe trichlorure d'aluminium dichlorure d'adipyle :

Dans un ballon de 1000 ml muni d'un agitateur à bascule tournant à 500 tours par minute, on introduit 7,30 g de trichlorure d'aluminium, 10,60 g de dichlorure d'adipyle et 200 ml de chlorure de méthylène. On maintient au reflux jusqu'à dissolution complète du trichlorure d'aluminium, ce qui demande environ deux heures.

II. 2. 4. Condensation

On introduit alors sur le mélange toujours au reflux 5 g de diphényl - 1,2 éthane. L'introduction est conduite d'une manière aussi régulière que possible et se fait en quinze minutes. Après l'introduction, le reflux est maintenu pendant une heure.

II. 2. 5. Hydrolyse

On hydrolyse ensuite sous vive agitation dans deux litres d'eau glacée renfermant 10 % d'acide chlorhydrique. Après quelques instants, il se forme une émulsion très stable qu'on casse par chauffage sous courant d'air. Au bout de deux heures environ, le produit précipite sous forme de granulés.

II. 2. 6. Purification

Le diacide obtenu est alors séché, broyé et lavé par une solution acétique chaude afin d'enlever les restes de trichlorure d'aluminium ; le produit est rincé trois fois par de l'eau chaude et enfin lavé plusieurs fois par de l'acétone. Il est enfin séché et broyé très finement.

II.2. 7. Résultats

Lors de cette série d'essais, les points de fusion ont varié de moins de 1°C et les pourcentages de carbone sont compris dans l'intervalle 75,4 - 75,8 qui correspond à la limite de précision de la microanalyse. Le produit a été homogénéisé très soigneusement et nous avons obtenu :

température de fusion : 192°C

Analyse pour C_{46} H_{50} O_8 :

Calc.	%	C	75,59	H	6,90
Tr.	%	C	75,6	H	46,8

II. 2. 8. Solubilité

Nous n'avons trouvé comme solvant de cet oligomère que le nitrobenzène à chaud (reprécipite par refroidissement). Il est également un peu soluble dans la pyridine à chaud (la fraction soluble à chaud reste en solution après retour à la température ambiante).

III. Préparation d'un diacide à partir du diphényl - 1,3 indène et du dichlorure d'adipyle

---

On s'est servi de l'étude faite pour les diacides précédemment préparés, les proportions des réactifs en présence sont 2 moles de dichlorure d'adipyle pour une mole de trichlorure d'aluminium et une mole de diphényl - 1,3 indène. La concentration globale est de 7 g de diphényl - 1,3 indène dans 250 ml de chlorure de méthylène.

III. 1. Formation du complexe chlorure d'acide trichlorure d'aluminium

Dans un ballon d'un litre muni d'un agitateur tournant à 500 tours par minute on introduit 7,3 g de trichlorure d'aluminium, 10,6 g de dichlorure d'adipyle et 200 ml de chlorure de méthylène.

On maintient le reflux pendant une demi-heure de manière à dissoudre presque complètement le trichlorure d'aluminium.

III. 2. Condensation

On introduit en deux heures sur le mélange précédent

maintenu au reflux 7,2 g de diphényl - 1,3 indène. Le reflux est maintenu ensuite pendant une demi-heure.

III. 3. Hydrolyse

On hydrolyse sous vive agitation dans une solution chlorhydrique glacée à 10 %. On évapore le chlorure de méthylène par chauffage léger sous courant d'air et agitation. Au bout de deux heures, le produit précipite sous forme de poudre.

III. 4. Purification

Le diacide obtenu est lavé d'abord par une solution acétique chaude pour éliminer les dernières traces de trichlorure d'aluminium, puis à l'eau jusqu'à pH 7 ; il est ensuite séché.

III. 5. Caractères physiques

Contrairement aux diacides préparés avec le diphényl - 1,2 éthane, ce diacide est soluble dans l'acétone ; il a pour point de fusion 102°C.

III. 6. Analyse

Analyse pour $C_{30}\ H_{27}\ O_4$:

Calc.	%	C	79,80	H	6,02
Tr.	%	C	79,7	H	6,1

IV. Préparation d'oligomères dérivés de l'hexaméthylène diamine et de l'acide adipique et termines par des fonctions amines

---

IV. 1. Préparation de AB

A = $H\text{-}N(H)\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH_2$

B = $N(H)\text{-}(CH_2)_6\text{-}N(H)\text{-}C(=O)\text{-}(CH_2)_4\text{-}C$

Dans un réacteur d'un litre, nous introduisons 2,9 moles (336 g) d'hexaméthylène diamine que nous portons au reflux. La température d'ébullition doit se fixer à 202°C sinon, nous effectuons une distillation fractionnée pour éliminer les impuretés et nous complétons à 2,9 moles.

Lorsque les deux conditions (quantité et température de reflux) sont établies nous introduisons par petites quantités (environ 1 g à la fois)0,72 mole (105g) d'acide adipique finement pulvérisé. A la fin de l'introduction, qui demande environ deux heures, la température de reflux est de 180°C. Quatre heures plus tard, elle n'est plus que de 140°C.

A ce stade, on remplace le réfrigérant à reflux par une colonne de Vigreux de 100 mm et on distille 30 g de produits de tête ; en trente minutes la température atteint alors 195°C en haut de la colonne et 200°C dans le réacteur. On porte de nouveau à reflux, neuf heures plus tard, la température est descendue à 185°C et par une distillation similaire à la précédente, on élimine à nouveau 31 g de produits de tête. A ce moment, les températures du récteur et du haut de colonne sont sensiblement égales à 202°C. Le réacteur est chauffé au bain métallique à 210°C et l'excès d'hexaméthylène diamine est distillé sous une pression de 40 mm de mercure et sous courant d'azote. Ce traitement est maintenu pendant deux heures après la fin du débullage.

Au cours des distillations des produits de tête, nous avons obtenu 61 g dedistillat. Le dosage par la méthode de Fisher donne une teneur en eau de 41,2 %, soit 25,2 g d'eau.

Pendant l'évaporation sous vide, nous avons recueilli dans le piège à carboglace 130 g d'hexaméthylène diamine.

Il est sorti du réacteur :

- 25,2 g d'eau sur 26 g prévus théoriquement
- 165,8 g d'hexaméthylène diamine sur 168 g prévus théori-

quement.

Le trimère est alors concassé, puis broyé finement, mis en suspension dansl'eau pendant une heure sous vive agitation à une température de 40°C environ. Les traces d'hexaméthylène diamine résiduelles sont ainsi enlevées. Le trimère est filtré et lavé trois fois sur le filtre avec de l'acétone, essoré pendant trois heures et mis à sécher à l'étuve à 40°C sous une pression de 5 mm de mercure.

La masse moléculaire du trimère est déterminée par cryoscopie dans l'acide acétique glacial (avec en référence de l'acide benzoïque). Nous trouvons une masse moléculaire comprise entre 335 et 345 g pour une valeur théorique calculée de 342,53 g.

Analyse pour C_{18} H_{38} N_4 O_2:

Calc.	%	C	63,12	H	11,18	N	16,36
Tr.	%	C	63,1	H	11,3	N	16,5

IV. 2. Préparation de AB_2

En diminuant de 50 % l'excès d'hexaméthylène diamine et en opérant dans les mêmes conditions, nous recueillons :

- 25,5 g d'eau sur 26 g prévus théoriquement
- 41,0 g d'hexaméthylène diamine sur 42 g prévus théoriquement.

La masse moléculaire de cette diamine déterminée dans l'acide acétique glacial a une valeur comprise entre 550 et 570 g, la valeur théorique étant 568,84 g.

Analyse pour C_{30} H_{60} N_6 O_4:

Calc.	%	C	63,34	H	10,63	N	14,77
Tr.	%	C	63,2	H	10,7	N	14,9

Chapitre II

PREPARATION DES ECHANTILLONS

I. Généralités

La préparation des échantillons joue un rôle très important car c'est d'elle que va dépendre en grande partie la reproductibilité et la validité des résultats. Comme nous l'avons vu au cours d'un chapitre précédent, la stoechiométrie de la réaction est fondamentale pour obtenir un degré de polycondensation aussi élevé que possible. Pour s'approcher le plus possible des conditions une fonction acide par fonction amine, il faudra utiliser des diacides, diamines ou amino acides aussi purs que possible. Il faudra également effectuer les pesées avec un maximum de précision et assurer le mélange des composants le plus intimement possible.

L'acide para amino benzoïque, les différents diacides ainsi que leurs sels avec l'hexaméthylène diamine sont des produits très stables et peu ou pas hygroscopiques. On peut les obtenir dans un état de pureté satisfaisant et sous un aspect physique qui les rend faciles à manipuler. Il n'en est pas de même de l'hexaméthylène diamine qui est un solide compact et très hygroscopique.

En ne prenant aucune précaution préalable à la confection des mélanges réactionnels, on ne peut pas espérer dépasser pour le polyamide 6,6 une viscosité intrinsèque d'environ 0,5 100 ml/g. La reproductibilité des essais est très mauvaise, les fluctuations de viscosité étant de l'ordre de 30 %. On ne peut admettre de telles variations si l'exploitation des résultats doit se faire par comparaison des mesures physiques effectuées sur les polycondensats. (voir tableau Ex II 1 page

II. Purification des diacides et aminoacide

Les acides utilisés sont très stables dans le temps et sont trouvés dans le commerce avec un état de pureté convenable. (voir tableau Ex II 2)

III. Purification de l'hexaméthylène diamine

Si les acides sont utilisés directement sous leur forme commerciale, l'hexaméthylène diamine ne peut absolument pas entrer dans la confection des échantillons sous cette forme. C'est cette diamine qui est la cause principale des manques de reproductibilité déjà cités.

Les deux principaux facteurs qui interdisent cet emploi direct sont :

- la grande hygroscopie du produit
- la compacité qui nuit au prélèvement de quantités définies de matière.

La comparaison des diverses analyses des produits commerciaux montre que l'eau n'est pas la seule impureté contenue.

Pour obtenir un état de pureté compatible avec nos essais nous avons effectué une distillation sous vide (5 mm de mercure) puis une distillation à pression atmosphérique sur pastilles de soude. A ce stade, nous obtenons une diamine contenant moins de 0,5 % en poids d'eau.

L'hexaméthylène diamine ainsi obtenue a été mise en solution dans l'éther puis recristallisée par refroidissement à partir de cette solution et filtré sur fritté.

Tableau Ex II 1

% acide para amino benzoïque	[α]			
	deux ensembles de produits purs		deux ensembles de produits commerciaux	
0	1,13	1,12	0,22	0,28
5	1,60	1,62	0,80	1,00
30	0,57	0,57	0,30	0,36

Tableau Ex II 2

Acides	% calculés			% trouvés		
	C	N	H	C	N	H
Diacide en C_6	49,31		6,80	49,4		6,8
Diacide en C_8	55,16		8,10	55,1		8,0
Diacide en C_{10}	59,39		8,97	59,5		8,9
Diacide en C_{12}	62,58		9,63	62,7		9,7
Acide PAB	63,31	10,22	5,11	61,5	10,1	5,2

La recherche par la méthode de Fisher de l'eau résiduelle contenue dans le produit montre que la quantité est inférieure à ce qui peut être déterminé par cette méthode.

Analyse pour C_6 N_2 H_{16} :

Calc. %	C	62,01	N	24,11	H	13,88
Tr. %	C	61,9	N	24,0	H	13,8

IV. Pesée des échantillons

Toutes les pesées ont été effectuées sur une balance Methler type H5, au milligramme près. La quantité la plus faible est pesée en tête, puis par ordre de masses croissantes avec cependant une restriction impérative, l'hexaméthylène diamine a toujours été pesée la dernière. Ceci a pour but d'éviter que l'absorption d'eau toujours possible par ce corps ne vienne altérer toutes les autres quantités deproduit nécessaires à l'élaboration de l'essai considéré.

Comme nous le verrons ultérieurement, seuls les échantillons contenant moins de 10 % en moles d'acide para amino benzoïque donnent un rendement de polycondensation voisin de 100 % et seuls ces essais seront exploitables facilement. L'erreur relative due à la pesée sera maximum pour l'amino acide introduit puisque sa masse par échantillon sera la plus faible. Cependant, comme il s'agit d'un amino acide, l'imprécision de pesée ne sera pas sensible sur le rapport q des fonctions acides par rapport aus fonctions amines.

Soit x le rapport du nombre de moles d'acide para amino bnezoïque au nombre total de moles diamines, diacides, aminoacides présentes au départ de la réaction. On a pour fractions molaires des différents produits les valeurs suivantes :

Acide para amino benzoïque x

Acide adipique $\frac{1 - x}{2}$

Hexaméthylène diamine $\frac{1 - x}{2}$

Si nous voulons d'autre part disposer d'échantillons ayant une masse d'environ 10 à 15 g, on peut, en prenant comme valeur moyenne de x : 4/100, voir que l'on a :

0,048 mole d'acide adipique 7,008 g
0,048 mole d'hexaméthylène diamine 5,568 g
0,004 mole d'acide para amino benzoïque 0,548 g

Le rapport q des fonctions acides aux fonctions amines est connu à 4.10^{-2} près. Quant au titre x en acide para amino bnezoïque, il est connu à 0,1 % près.

Le cas le plus défavorable qui a été exploité correspond à une teneur de 70 % en acide para amino benzoïque, soit :

2,190 g d'acide adipique
1,740 g d'hexaméthylène diamine

ce qui conduit à :

$$\frac{\Delta q}{q} \leq 0{,}2\ \%$$

L'erreur maximum sur x se fera pour une teneur égale à 1 % en acide aminé :

$$\frac{\Delta x}{x} \leq 1\ \%$$

En résumé :

	Cas défavorables	Cas courants
q	1,000 $\pm$ 0,002	1,0000 $\pm$ 0,0004
$\frac{\Delta x}{x} \leq$	0,01	0,002

Pour les échantillons du type sel de nylon et acide para amino benzoïque, le rapport q est encore nettement amélioré car les constituants du mélange sont des amino acides et la stoechiométrie des groupes fonctionnels est assurée à l'intérieur de chaque molécule.

V. Homogénéisation des échantillons.

L'état d'homogénéisation de la poudre introduite dans l'autoclave a une influence sur le degré de polycondensation des macromolécules obtenues.

Pour diminuer la taille des grains qui devront entrer en réaction et homogénéiser cette poudre au maximum, nous nous sommes servis d'un broyeur monohélice à très grande vitesse de rotation ; après un séjour de dix minutes dans le broyeur, on est en général parvenu à un état d'homogénéité correct.

Les essais de polycondensation faits sur trois échantillons de cette poudre donnent des résultats identiques, aux erreurs d'expérience près (Tableau Ex II - 3)

Tableau Ex II - 3

$[\eta]$	t °C	%
1,56	259-261	98
1,57	259-261	98
1,56	259-261	98

Une dernière vérification avant réaction consiste à repeser l'échantillon et tout écart supérieur à 100 mg avec la première pesée entraîne le rejet de l'échantillon.

VI. Polycondensation

Bien que nous nous soyons efforcés de diminuer au maximum les sources d'erreur au cours des opérations précédentes et que la reproductibilité des préparations soit satisfaisante, il arrive pourtant que les mesures physiques faites sur les polycondensats montrent des anomalies (Tableau Ex II - 4)

Tableau Ex II - 4

Teneur en acide para amino benzoïque dans le polyamide 6,6		[η]	
		lère série	2e série
Sel de nylon	0	0,913	1,601
	4	0,821	1,081
	6	0,771	0,915
Diacide et diamine	0	0,857	1,135
	4	1,293	1,561
	6	1,021	1,300

On retrouve bien les variations de la viscosité intrinsèque en fonction de la teneur en acide para amino benzoïque initiale, mais avec un décalage dans l'échelle des grandeurs.

Lors de l'étalonnage de l'autoclave, nous n'avons pas trouvé de différences de température notoires entre l'entrée et le fond de l'autoclave. Pour expliquer ces variations, il faut donc en chercher la cause dansle domaine des erreurs peu prévisibles.

Pour déceler toute variation importante dans le programme de maintien en température dont la régularité est fondamentale pour les études comparatives entre les différentes séries nous introduisons avec chacune d'elles un échantillon témoin.

VI. 1. Choix de l'échantillon témoin

Nous avons choisi de prendre un sel de nylon qui peut s'obtenir très pur par quelques recristallisations (voir préparation des sels). Ce sel assure un rapport constant entre les fonctions acides et amines en présence.

Nous avons donc préparé environ un kilogramme de sel de nylon avec de l'acide adipique et de l'hexaméthylène diamine aussi purs que possible. L'alcool et l'eau utilisés comme solvants sont bi-distillés. Au départ, le rapport des fonctions amines et acides est déjà excellent :

masse de diamine	581,04 ± 0,02 g
masse de diacide	730,73 ± 0,02 g

$$\frac{\Delta q}{q} \leq 3.\ 10^{-5}$$

Après trois recristallisations dans un solvant identique à celui de la préparation et un séchage sous vide à 30°C pendant quarante huit heures, nous avons effectué un broyage homogénéisant de trois heures sur cet échantillon témoin.

VI. 2. Utilisation de l'échantillon témoin

Le témoin est introduit dans l'autoclave au sein des autres échantillons et chaque fois on mesure le rendement et la viscosité intrinsèque du produit obtenu. Si le rendement est inférieur à 98 % ou si la viscosité intrinsèque est à l'extérieur du segment 1,58 - 1,62 100 ml/g, la série n'est pas retenue comme valable.

La préparation et la polycondensation detous les échantillons de la série sont recommencés jusqu'à ce que les normes exigées pour le témoin soient obtenues.

VI. 3. Conduite de la polycondensation (diagramme Ex II -1)

En ce qui concerne les caractéristiques, la mise en oeuvre et l'étalonnage de l'autoclave, se reporter au chapitre Ex VI

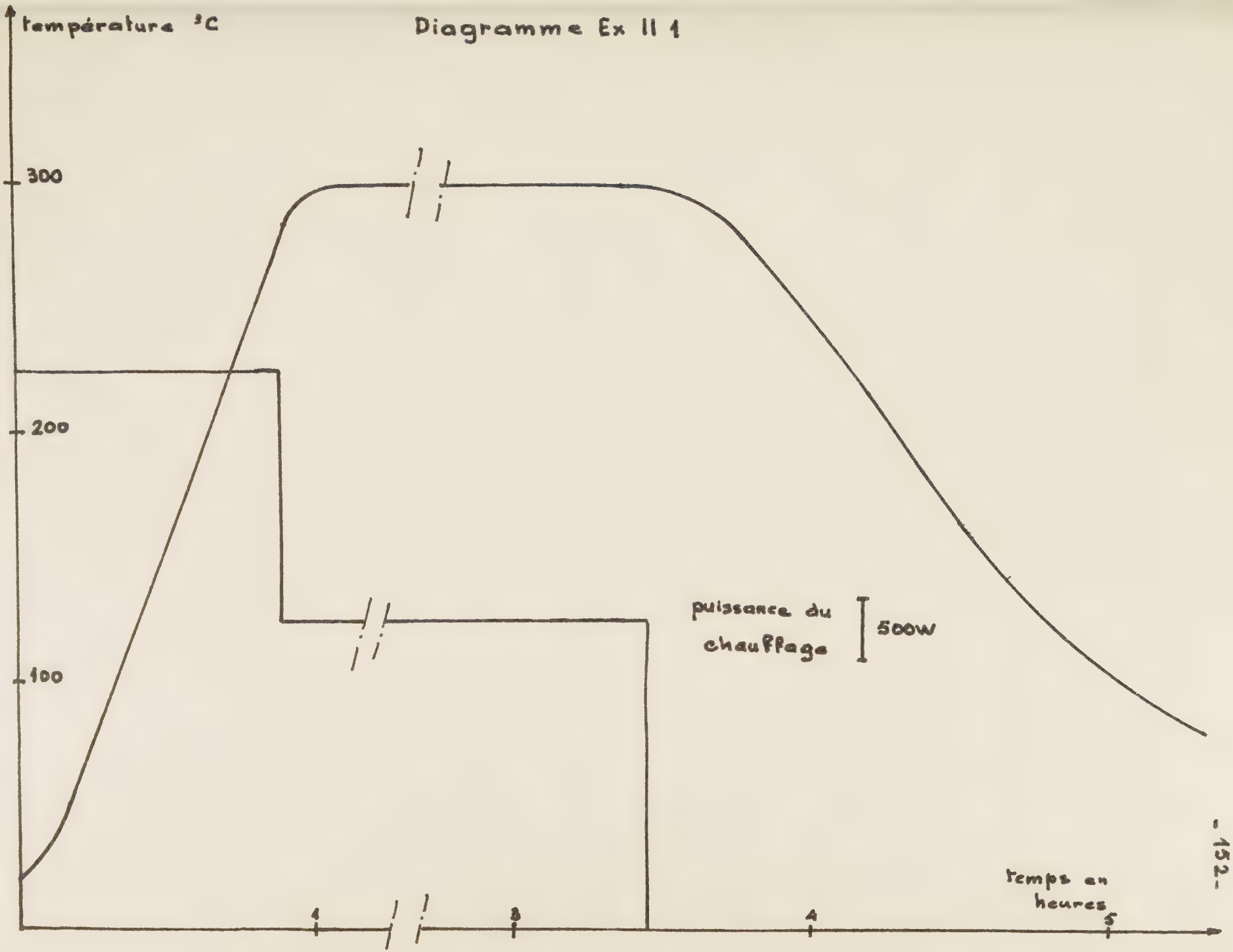
Après avoir été chargé, l'autoclave est fermé et purgé pendant une heure par un courant d'azote de 60 litres/heure, ce qui correspond au passage de douze fois le volume rétendu.

A ce moment, on met l'appareil sous une pression de 4,1 bars de manière à ce qu'à la température de 300°C nous ayons à l'intérieur de l'autoclave une pression de 8 bars.

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \qquad \frac{P_1}{293} = \frac{8}{573} \longrightarrow P_1 = 4,1$$

Le manomètre devra donc indiquerau départ 3,1 bars. La montée en température de l'ambiante à 300°C dure 58 minutes à 1 minute près, le palier est maintenu à cette température pendant deux heures trente.

Après ce palier, on coupe l'alimentation électrique du circuit de chauffage, on ouvre doucement la vanne de décompression située sur la porte de l'autoclave et on laisse les vapeurs s'échapper jusqu'à ce que la surpression interne tombe à zéro. Après avoir


température °C
Diagramme Ex II 1
300
200
100
puissance du chauffage
500W
temps en heures
4
3
4
5

ramené à la pression atmosphérique, on maintient un très faible courant d'azote dans l'appareil et on refroidit le plus rapidement possible avec la soufflerie.

Après refroidissement, les échantillons sont concassés, puis broyés grossièrement.

Remarque : Nous avons condensé les vapeurs émises lors de la décompression lente par trois pièges montés en série et tous trois à -72°C, pour une série de cinq échantillons dont les teneurs respectives en acide para amino benzoïque sont égales respectivement à 0,5, 10, 20, 30 % molaire (voir tableau Ex II - 5)

On récupère 9,45 g de produit sur une perte totale de 13, 544 g. Pendant toute l'opération à la sortie du troisième piège on voit sortir une légère fumée blanche. Celle-ci est due à la décomposition d'une partie de l'acide para amino benzoïque car cette différence entre la masse recueillie et la masse d'eau calculée n'existe plus si on place dans l'autoclave uniquement du sel de nylon 6,6.

On récupère seulement et presque totalement l'eau de polycondensation, étant entendu qu'une petite partie de l'eau reste occlue dans le polycondensat, ce que nous a confirmé d'une façon quantitative l'étude des thermogrammes.

Tableau Ex. II - 5

Acide adipique		Hexaméthylène Diamine		Acide PAB			Masse Totale	Eau	Masse Trouvée	Rendement
Nb de moles	masse	Nb de moles	masse	% de moles	Nb de moles	masse				
0,0500	7,307	0,0500	5,810	0	0	0	13,117	1,800	11,325	100
0,0475	6,942	0,0475	5,520	5	0,005	0,685	13,147	1,800	11,1[illegible]0	98
0,0450	6,577	0,0450	5,229	10	0,010	1,371	13,177	1,800	10,842	95,3
0,0400	5,846	0,0400	4,648	20	0,020	2,742	13,236	1,800	9,983	87,3
0,0350	5,115	0,0350	4,067	30	0,030	4,114	13,296	1,800	9,219	80,2

Chapitre III

SYNTHESE DE COPOLYAMIDES RENFERMANT DES CYCLES BENZENIQUES

Copolycondensation de l'acide para amino benzoïque avec un mélange équimoléculaire de diacide aliphatique et d'hexaméthylène diamine (Chapitre III § VIII)

Dans un ballon à deux tubulures et à un col muni d'un agitateur mécanique à joint de mercure, d'un réfrigérant à reflux et d'un robinet d'admission d'azote, on place :

$\frac{1}{10}$ - x mole d'acide adipique

$\frac{1}{10}$ - x mole d'hexaméthylène diamine

x mole d'acide para amino benzoïque.

On porte le mélange, maintenu sous azote, à 200°C, par l'intermédiaire d'un bain métallique et on maintient à 2°C près cette température pendant une demi-heure (si on observe une prise en masse, on passe de suite à la phase de déshydratation). Pour cela, on remplace le réfrigérant à reflux par un réfrigérant de Liebig horizontal relié à une fiole à vide plongée dans un bain d'acétone et de carboglace maintenant une température de - 70°C. L'agitateur est remplacé par un bouchon rodé. L'arrivée d'azote est fermée, le mélange réactionnel est porté en une demi-heure de 200 à 285-290°C et maintenu deux heures à cette température, tout ceci sous une pression de 2 mm de mercure. Après refroidissement, l'aspect physique des produits est comparable à celui des produits préparés en autoclave.

Chapitre IV

EXPLOITATION DES RESULTATS

Matériaux préparés à partir d'acide para amino benzoïque

I. Etude de la solubilité dans l'acide formique

On place dans un erlen-meyer 1g de produit et 10 cc d'acide formique. Après dissolution, le récipient étant maintenu à 25°C dans un bain thermostatique, on introduit à l'aide d'une burette graduée et sous agitation constante la quantité d'eau minimum nécessaire pour provoquer l'apparition d'un trouble.

II. Etude de la solubilité dans les acides autres que l'acide formique

Dans un tube à essais, on introduit 10 mg du polycondensat à étudier et 2 cc d'acide concentré. On relève le temps nécessaire à la dissolution totale du produit.

Chapitre V

POLYMERISATION CATIONIQUE DES PHENYL-1 ET DIPHENYL-1,3 INDENE

I. Préparation et polymérisation du phényl - 1 indène

I. 1. Préparation de la phényl - 3 indanone 1.

Dans un ballon de deux litres, on place 500 g de chlorure d'aluminium anhydre et 300 ml de benzène pour cryoscopie. Sous vive agitation, on introduit en 30 à 40 minutes une suspension de 170 g d'acide cinnamique dans 450 ml de benzène pour cryoscopie ; on porte au reflux pendant 20 heures. On hydrolyse dans un mélange glacé de deux litres d'eau et d'un litre d'acide chlorhydrique.

Après séparation de la phase organique et évaporation du benzène, on met le résidu en solution dans l'alcool méthylique absolu(la présence d'eau empêche la cristallisation de la phényl indanone seule) à l'ébullition et on refroidit brutalement à - 70°C. Dans ces conditions, seule la phényl - 3 indanone - 1 cristallise.

Après un passage sur noir de carbone, on recristallise dans l'alcool méthylique absolu.

On obtient 113 g de phényl - 3 indanone qui fond à 78°C, ce qui correspond à un rendement de 47 % en phényl - 3 indanone. La littérature laissait prévoir un rendement de 39 % seulement.

Analyse pour	C_{15}	H_{12}	O	
Calc. %	C	86,51	H	5,81
Tr. %	C	86,3	H	5,8

I. 2. Préparation du phényl - 3 indanol - 1.

Ce composé a été préparé par la méthode de Systrom et Brown (19) qui consiste à utiliser l'hydrure d'aluminium lithium comme agent réducteur en milieu anhydre. On opère dans l'éther redistillé séché sur tamis, puis sur hydrure. On opère en présence d'un excès de 50 % d'hydrure d'aluminium lithium.

Dans un ballon de 4 litres à col et deux tubulures muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à reflux protégé par un tube à chlorure de calcium, on introduit 20 g d'hydrure d'aluminium lithium dans 750 ml d'éther séché sur hydrure, on coule goutte à goutte une suspension de 120 g de phényl 3 indanone - 1 dans un litre d'éther anhydre. Le débit d'introduction est réglé en fonction du reflux qui est maintenu pendant 15 minutes après la fin de l'introduction.

On hydrolyse sur 3 litres d'eau glacée à pH voisin de 7, l'hydrolyse en milieu acide conduit à une déshydratation avec transposition du phényl donnant du phényl - 3 indène.

Après séparation de l'alumine par filtration, la couche organique est évaporée jusqu'à cristallisation du phényl - 3 indanol - 1.

Le phényl - 3 indanol - 1 est recristallisé dans l'éther de pétrole, le rendement est de 85 % ; la température de fusion est 79°C.

Analyse pour C_{15} H_{14} O

Calc. %	C	85,68	H	6,71
Tr. %	C	85,8	H	6,8

I. 3. Préparation du phényl - 1 indène

On a préparé le phényl - 1 indène par distillation du phényl - 3 indanol - 1, en présence de sulfate de magnésium anhydre,

sous vide.

Dans un appareil à distiller, de type Claisen, on place un mélange intime de 12 g d'alcool et de 3,6 g de sulfate de magnésium anhydre. On chauffe au bain d'huile jusqu'à 100 - 110°C, le vide est fait pendant une heure environ à la trompe à eau. Le passage de vapeur d'eau permet de contrôler la déshydratation ; cette dernière terminée, on fait le vide à la pompe, la distillation se conduit sous un vide de 1,5 mm de mercure avec un bain à la température de 130 - 140°C.

Dans ces conditions, on recueille 10,1 g de phényl - 1 indène passant à 110 - 111°C. L'indice de ce liquide est $n_{24,7°}$ = 1,6152. Le rendement est de 95 %, la température de fusion est de 35 - 36°C.

Analyse pour C_{15} H_{12}					
Calc.	%	C	93,71	H	6,29
Tr.	%	C	93,5	H	6,3

Remarque : L'augmentation de la pression de distillation et de la température du bain d'huile amène l'apparition de phényl - 3 indène dans le phényl - 1 indène. Ainsi, pour une température de passage de 162°C et une pression de 13 mm de mercure, on obtient 20 % de phényl - 3 indène. Plus la température et la pression augmentent, plus la fraction de phényl - 3 indène augmente.

I. 4. Dimérisation du phényl - 1 indène

I. 4. 1. Dimérisation en présence d'acide sulfurique

On introduit dans un ballon 10 g de phényl - 1 indène, 100 g de bnezène et 20 g d'acide sulfurique. On maintient la température à 0°C et l'agitation pendant deux heures.

On dilue ensuite à l'eau et on extrait à l'éther, on

évapore sous vide ; on obtient un corps mou et élastique qui devient dur au bout de quelques heures.

L'étude cryométrique faite sur le produit donne une masse molaire voisine de 360 pour une masse calculée de 386, ce qui laisse penser qu'on a obtenu un dimère.

I. 4. 2. Dimérisation en présence de tétrachlorure d'étain

On a utilisé la méthode de Marvel et Pacevitz (20) qui ont dimérisé le phényl - 3 indène.

On introduit dans un ballon 2,9 g de phényl - 1 indène avec 30 g de tétrachlorure d'étain ; on maintient une agitation pendant 6 heures à la température ambiante.

On extrait le produit au benzène, on évapore et on recristallise dans le benzène. Le rendement est de 90 %, la température de fusion est de 172°C.

Analyse pour C_{30} H_{24}					
Calc.	%	C	93,71	H	6,29
Tr.	%	C	93,6	H	6,3

La masse molaire mesurée par cryoscopie dans le benzène donne 374 pour une masse calculée de 386?

I. 5. Polymérisation radicalaire du phényl - 1 indène

Dans un ballon de 500 ml, on introduit 10 g de phényl - 1 indène et 200 g de toluène, on porte au reflux pendant 72 heures en présence du peroxyde de benzoyle. Après évaporation du toluène, on reprend le résidu au chlorure de méthylène et on ajoute du méthanol. On n'a observé aucun précipité .

II. Préparation et dimérisation du diphényl - 1,3 indène

II. 1. Préparation du diphényl - 1,3 indanol - 1

Dans un ballon d'un litre, on introduit 0,36 atome - gramme de magnésium et un cristal d'iode. On coule sur le magnésium un mélange de 0,36 mole de bromobenzène et 0,72 mole d'éther éthylique anhydre. L'introduction est réglée en fonction d'un doux reflux de l'éther.

Une fois le magnésium entièrement disparu, on introduit un mélange de 0,3 mole de phényl - 3 indanone - 1 et de 400 ml d'éther anhydre. Au cours de l'introduction, il se forme un précipité, ce qui semble montrer l'insolubilité de ce magnésien dans l'éther.

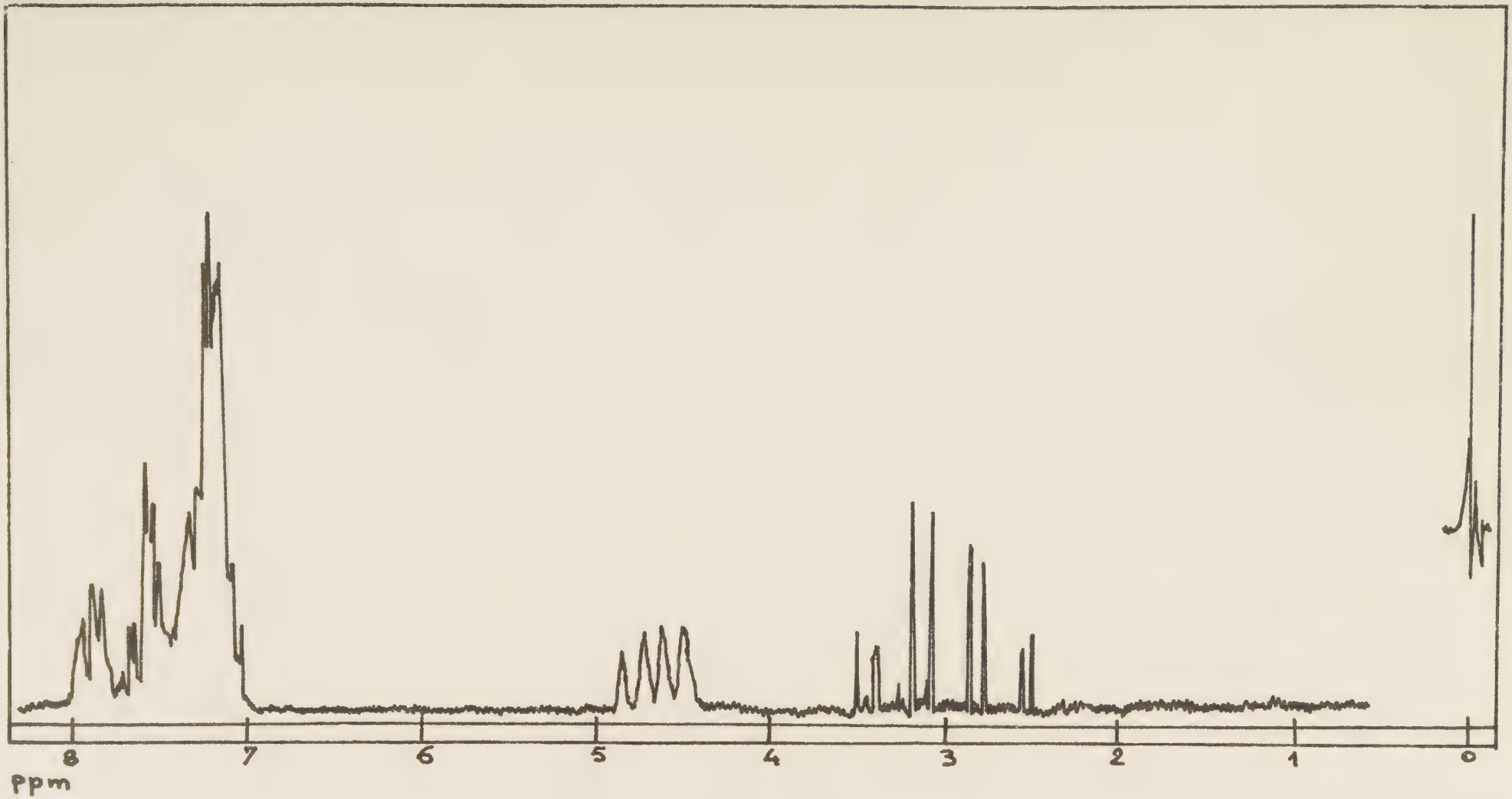
Après une heure de reflux, on hydrolyse sur une solution saturée de chlorure d'ammonium glacé.

La couche éthérée est alors séchée sur sulfate de sodium et évaporée. Le diphényl - 1,3 indanol - 1 est recristallisé dans l'éther de pétrole. Le produit fond à 93 - 94°C.

Analyse pour		C_{21}	H_{18} O		
Calc.	%	C	88,08	H	6,34
Tr.	%	C	88,2	H	6,4

On a vu, au cours de la partie théorique, que le spectre de résonance magnétique nucléaire de cet indanol avait une mauvaise résolution. Pour confirmer la structure de ce produit, nous l'avons distillé en l'absence de déshydratant, ce qui a donné l'éther correspondant (E_1 = 168 - 170)

Le spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN 7) montre :



Oxyde de bis(diphényl-1,3 indanyl-1)

RMN7

- un massif complexe entre 7 et 8 ppm de 14 protons attribué aux protons aromatiques

- un massif de 4 pics d'un proton entre 4,47 et 4,75 ppm attribué au proton porté par le carbone 3.

- un massif de 8 pics de 2 protons entre 2,45 et 3,55 ppm attribué aux deux protons portés par le carbone 2.

II. 2. Préparation du phényl - 1,3 indène

II. 2. 1. par distillation sur sulfate de magnésium anhydre

Dans un appareil à distiller du type Claisen, on introduit un mélange intime de 8,8 g d'alcool avec 3,6 g de sulfate de magnésium anhydre. On chauffe au bain d'huile à 100 - 110°C.

Le vide est fait pendant une heure environ à la trompe à eau. Le passage de vapeur d'eau permet de contrôler la deshydratation ; une fois celle-ci terminée, on distille sous un vide de 1,5 mm de mercure avec un bain d'huile à la température de 150 - 160°C.

Dans ces conditions, on recueille 7,3 g (soit un rendement de 95 %) de diphényl - 1,3 indène passant à 128 - 129°C. La température de fusion est de 68°C.

Analyse pour		C_{21}	H_{16}		
Calc.	%	C	93,99	H	6,01
Tr.	%	C	94,1	H	5,9

On en améliore très nettement l'aspect physique par une sublimation sous vide à la trompe à eau à une température de 110°C ; dans ces conditions, le diphényl - 1,3 indène se présente sous forme d'aiguilles parfaitement blanches.

II. 2. 2. en présence de chlorure de zinc

Dans un ballon, on introduit un mélange de 100 g de chlorure de zinc refondu et broyé et de 10 g de diphényl - 1,3 indanol - 1. On porte le tout sous le vide de la trompe à une température de 100 - 120 °C. Lorsque la vapeur d'eau ne s'échappe plus, on laisse refroidir et on reprend le diphényl - 1,3 indène par de l'éther.

On peut, comme précédemment, opérer une sublimation.

II. 3. Dimérisation du diphényl - 1,3

On a utilisé la méthode de Marvel et Pacevitz (6)

On introduit dans un ballon 3,95 g de diphényl - 1,3 indène avec 30 g de tétrachlorure d'étain ; on maintient une agitation de 6 heures à la température ambiante.

On extrait le produit au benzène et on évapore. Le rendement est de 80 % ; la température de fusion est de 226°C.

Analyse pour	C_{42}	H_{32}		
Calc. %	C	93,99	H	6,01
Tr. %	C	93,8	H	6,1

Ce dimère, après recristallisation dans l'éther de pétrole, est un produit jaune vif très fluorescent en lumière de Wood.

Chapitre VI

AUTOCLAVE

I. Introduction

L'appareil mis à notre disposition consistait essentiellement en une enceinte de 5 litres chauffable et pouvant travailler à une pression maximum de 300 bars.

Nous avons été amenés à imaginer et à confectionner les dispositifs de réglages et d'étalonnages propres à la nature des opérations que nous voulions réaliser dans cet appareil. C'est essentiellement cette mise au point technique qui est décrite ci-après.

II. Description

L'autoclave qui constitue une capacité de cinq litres close, sans presse étoupe, est placé dans un four électrique à épingles chauffantes blindées. Cet ensemble est monté sur un berceau oscillant dont la dadence est de cent va-et-vient par minute, perpendiculairement à l'axe du corps de l'autoclave.

Le bâti d'agitation, très robuste, est étudié pour faciliter les opérations d'ouverture, de fermeture, de vidange et de nettoyage. Le corps de l'autoclave, qui est relativement lourd et encombrant, reste supporté dans son berceau pendant toutes ces opérations. La température du four est maintenue constante par un régulateur automatique dont les éléments sont assemblés sur un tableau de contrôle séparé. Ce régulateur à couples thermoélectri-

ques devrait avoir pour avantages d'éviter que la température choisie soit dépassée en début de "palier" et d'agir avec une puissance proportionnelle à l'écart entre la température réelle et la température choisie.

Sur le tableau de contrôle, nous avons rassemblé tous les accessoires nécessaires pour régler avec précision la température du four :

- trois commutateurs destinés à faire varier la puissance de chauffage de 500 en 500 watts entre 0 et 4 500 watts.
- un régulateur automatique de température à couple chromel alumel, à contacts "chaud" et "froid" avec un relai triphasé
- un couple thermoélectrique auxiliaire monté en série avec le couple principal, chauffé par une lampe
- un dispositif de sécurité devant intervenir en cas de rupture accidentelle du circuit pyrométrique principal.
- en plus des dispositifs de sécurité déjà signalés, nous avons ajouté un contacteur disjoncteur pour chaque moteur ainsi qu'un disjoncteur thermomagnétique pour l'alimentation générale de l'autoclave. Ces dispositifs ont pour but de permettre un fonctionnement de l'appareil sans contrôle permanent.
- un ventilateur auxiliaire (450 m^3/h sous une surpression de 150 mm d'eau) est prévu pour le refroidissement rapide en fin d'opération.

III. Etalonnage

III. 1. Température

Pour effectuer ce travail, on dispose dans l'autoclave deux cristallisoirs de 100 ml chargés d'alumine, dans chacun d'eax on place deux thermocouples fer-constantan selon le shéma Ex IV - 1 (page)

On dispose ainsi de la température à l'entrée (1) et au

fond (2). On peut en outre contrôler les écarts éventuels entre ces températures à l'aidede deux couples thermoélectriques (3) et (4) montés en opposition. Le thermocouple (5) (chromel alumel) commande le système de régulation de l'enceinte chauffante.

Remarque : Les soudures froides des couples thermoélectriques fer constantan introduits dans le vase à réactions sont à l'extérieur de ce dernier et suffisamment éloignés pour admettre qu'elles se trouvent à la température ambiante. Les mesures des forces électromotrices sont faites par la méthode dite en opposition à l'aide d'un pont de mesure AOIP type EPSM.

On met alors l'autoclave en chauffe en respectant les données du constructeur en ce qui concerne :

- la puissance du chauffage au départ
- la diminution de cette puissance à l'approche du niveau d'équilibre
- la correction de soudure froide du couple thermoélectrique commandant le système de régulation.

On fait les observations suivantes :

- pour une température demandée de 100°C on obtient en 40 mn une température stable de 103°C, sans montée abusive du niveau de température au dessus de la valeur désirée, avec une puissance de chauffage égale à 1000 watts. (voir diagramme Ex IV-1)
- pour une température demandée de 200°C, il règne dans l'enceinte une température de 265°C après 67 mn de chauffe, on constate ensuite, l'autoclave étant commuté sur la commande chauffage d'entretien, que la température redescend. (voir diagramme Ex IV-2, page)à 227°C au bout de trois heures dix minutes et s'y maintient.
- pour une température demandée de 300°C, il règne dans l'enceinte une température de 400°C après une heure et demie de fonctionnement ; on constate ensuite, l'autoclave étant commuté

Schéma Ex IV 1

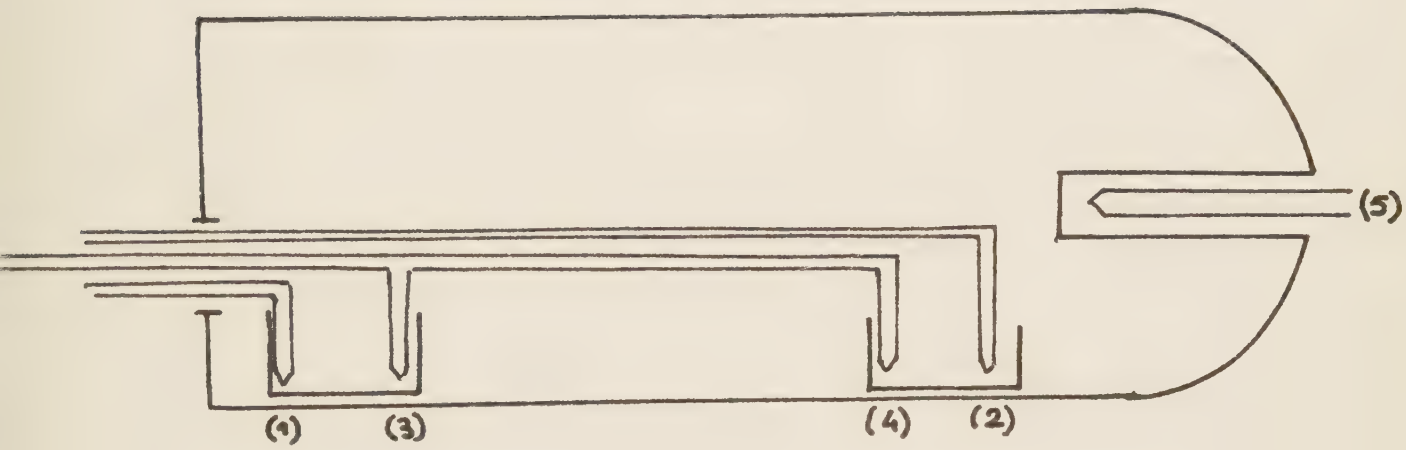
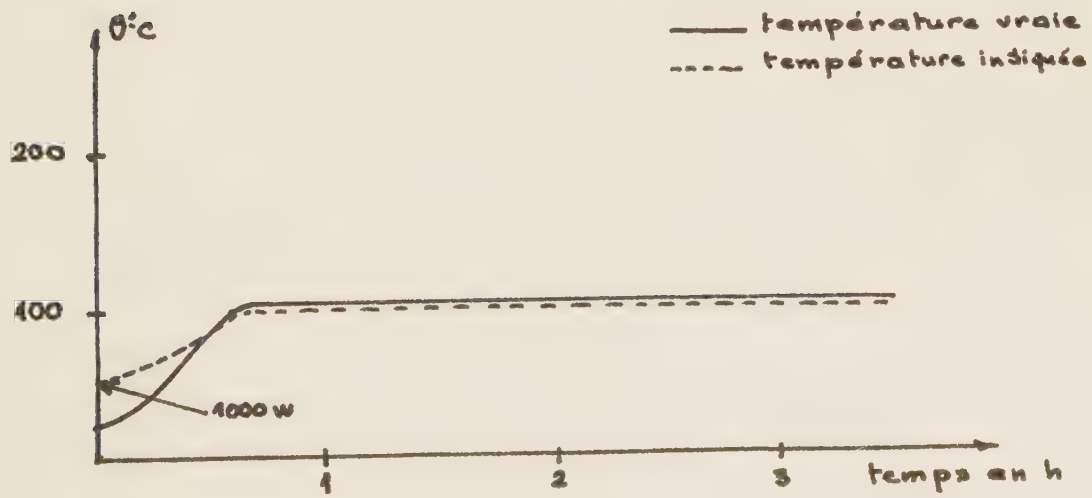


Diagramme Ex IV 1



sur la position entretien, que la température descend à 335°C et s'y maintient au bout de 4 heures. (voir diagramme Ex IV-3)

Après de nombreux essais, nous avons adopté les tableaux de marche suivants pour obtenir les températures de 200 et 300°C en palier avec un minimum de temps d'accès à cette température.

Pour la température de 300°C :

- température de consigne : 250°C
- compensation de soudure froide (pour le couple thermo-électrique principal) selon les indications du constructeur pour une température d'enceinte de 300°C
- puissance initiale de chauffage : 4500 watts
- puissance d'entretien 2500 watts, cette puissance étant affichée dès que l'aiguille du pyromètre indique 220°C. (voir diagramme Ex IV-4, page)

Pour la température de 200°C :

- température de consigne : 175°C
- compensation de soudure froide (pour le couple thermo-électrique principal) selon les indications du constructeur pour une température d'enceinte de 200°C.
- puissance initiale de chauffage : 4500 watts
- puissance d'entretien : 1500 watts, cette puissance étant affichée dès que le pyromètre atteint la température de 150°C (voir diagramme Ex IV-5, page)

Cet étalonnage est effectué périodiquement environ tous les trois mois et l'on constate que les températures de consigne doivent être descendues d'une manière régulière à chaque contrôle. Ainsi, la température de consigne est passée de 260°C au premier réglage à 240°C au quatrième étalonnage, ceci pour obtenir toujours un palier à 300°C.

Diagramme Ex IV2

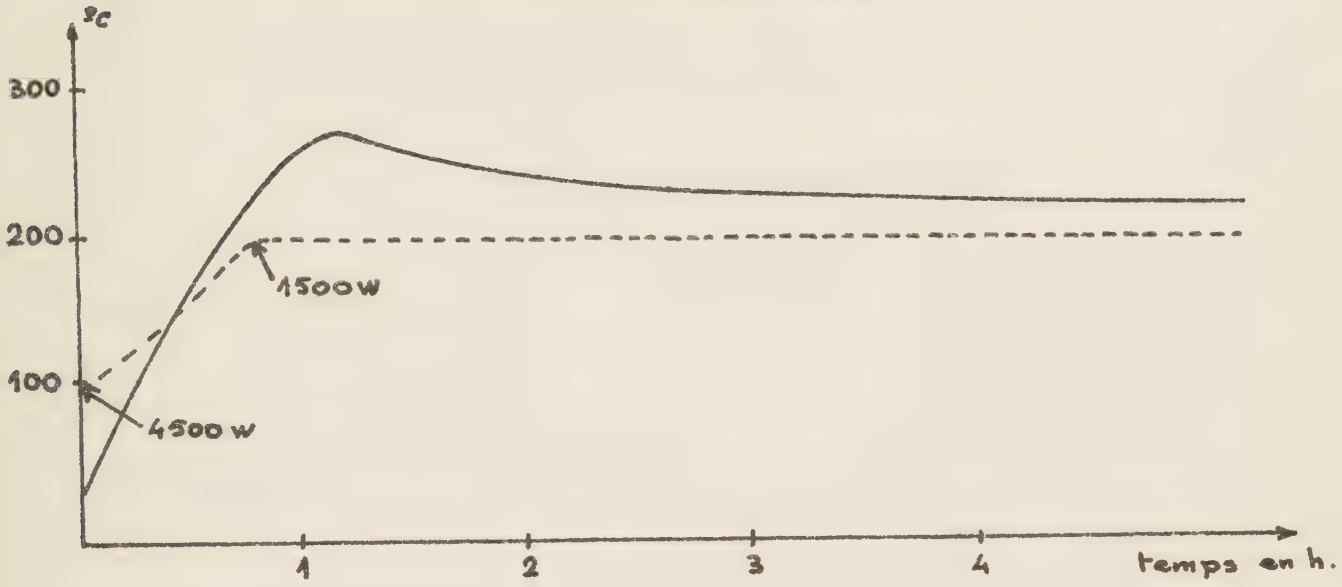


Diagramme Ex IV3

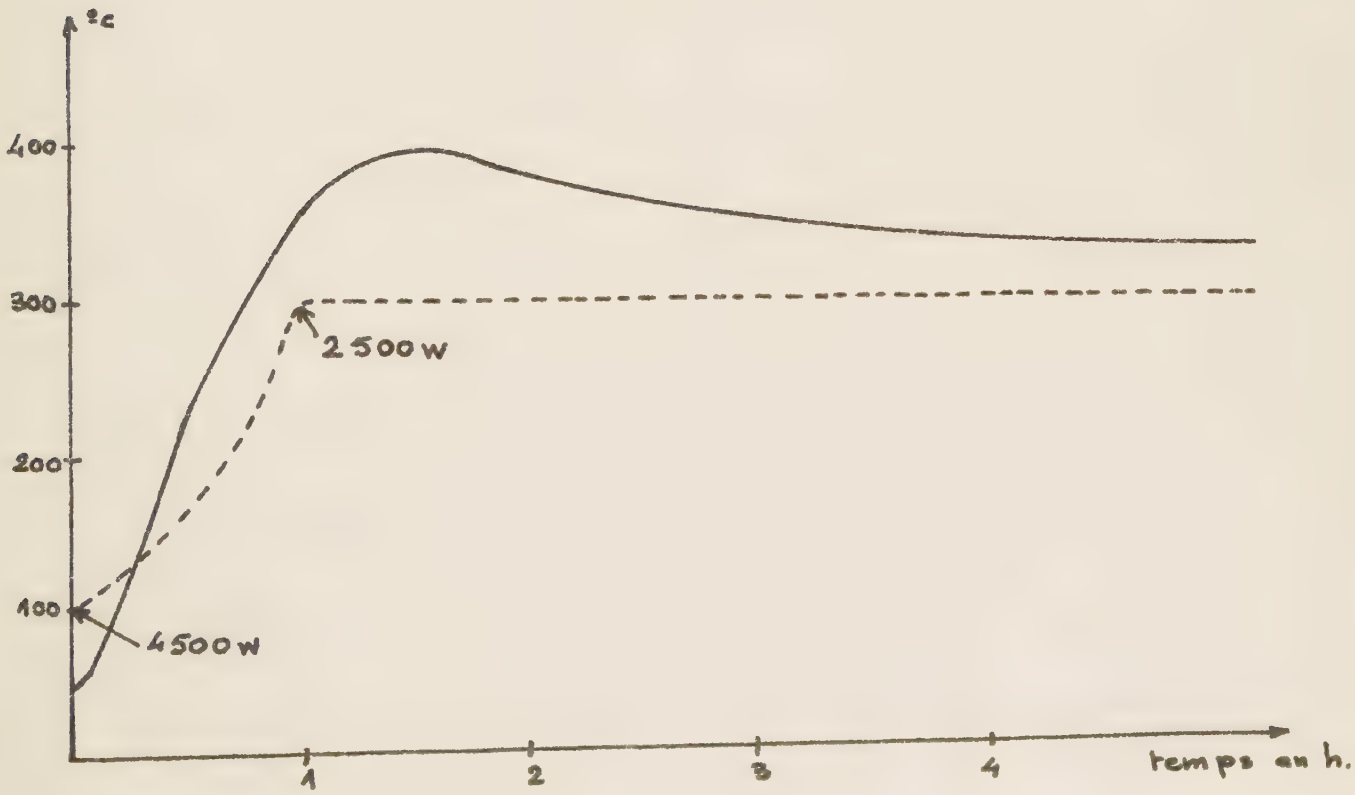


Diagramme Ex IV 4

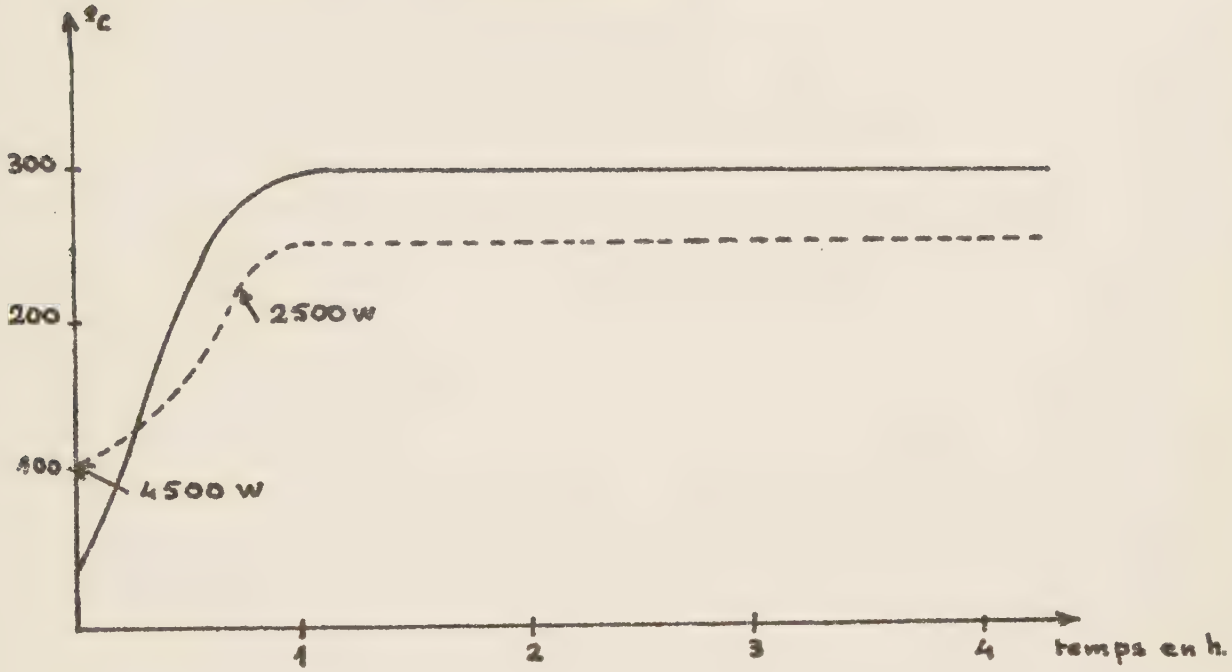
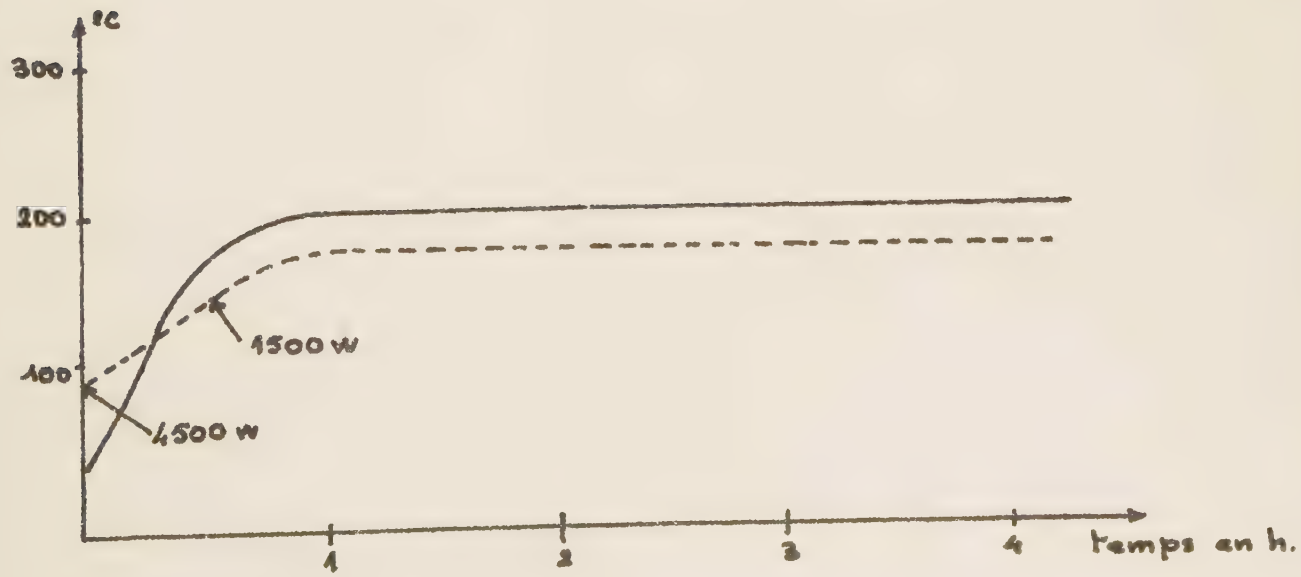


Diagramme Ex IV 5



III. 2. Pressions

Les indications du manomètre sont en bonne concordance avec les différents manomètres dont dispose le laboratoire. Il existe également une bonne concordance entre la relation $\frac{PV}{T}$ = cte et les pressions relevées à la température de palier pour une masse donnée d'azote. Ceci confirme le bon étalonnage du manomètre et la bonne étanchéité du joint de la porte.

IV. Remarque importante

L'étanchéité entre la porte et le corps de l'autoclave est assuré par un contact métal sur métal. Il est impératif de maintenir les parties en contact dans un état de propreté parfaite. Toute particule solide se trouvant sur l'une des surfaces au moment du serrage détériore d'une manière définitive l'état de surface du joint, ceci entraînant à très brève échéance des fuites.

Chapitre VII

ENREGISTREMENT DES THERMOGRAMMES

Les thermogrammes ont été enregistrés sur une thermobalance DAM Ugine Eyraud à enregistrement continu type B 60.

L'échantillon introduit a une masse de 50,0 mg et l'étalement de l'enregistrement est de 150 mm pour 50 mg. On peut donc apprécier très facilement sur le thermogramme des variations de masse de 3.10^{-4} g.

On ne dispose ni d'une régulation, ni d'une programmation pour la montée en température du four. On a donc choisi une tension d'alimentation du four donnant la température finale désirée et une montée en température inférieure ou égale à 5°C par minute pour les températures supérieures à 400°C.

Sur le diagramme Ex IV-6 on a tracé la courbede montée en température en fonction du temps et sur le diagramme Ex IV-7 la courbe qui donne les vitesses de montée en fonction du temps et de la température.

Diagramme Ex IV6

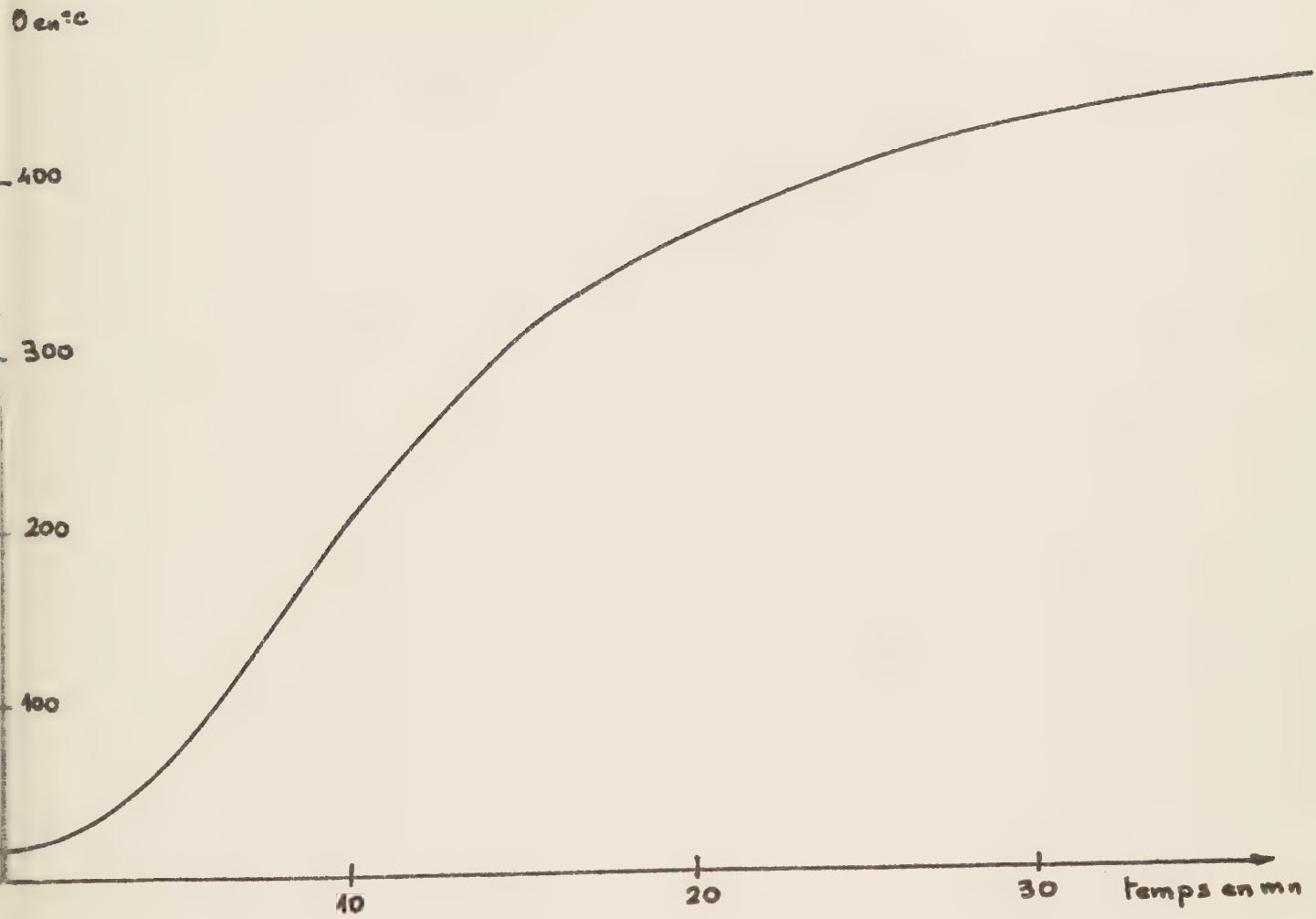
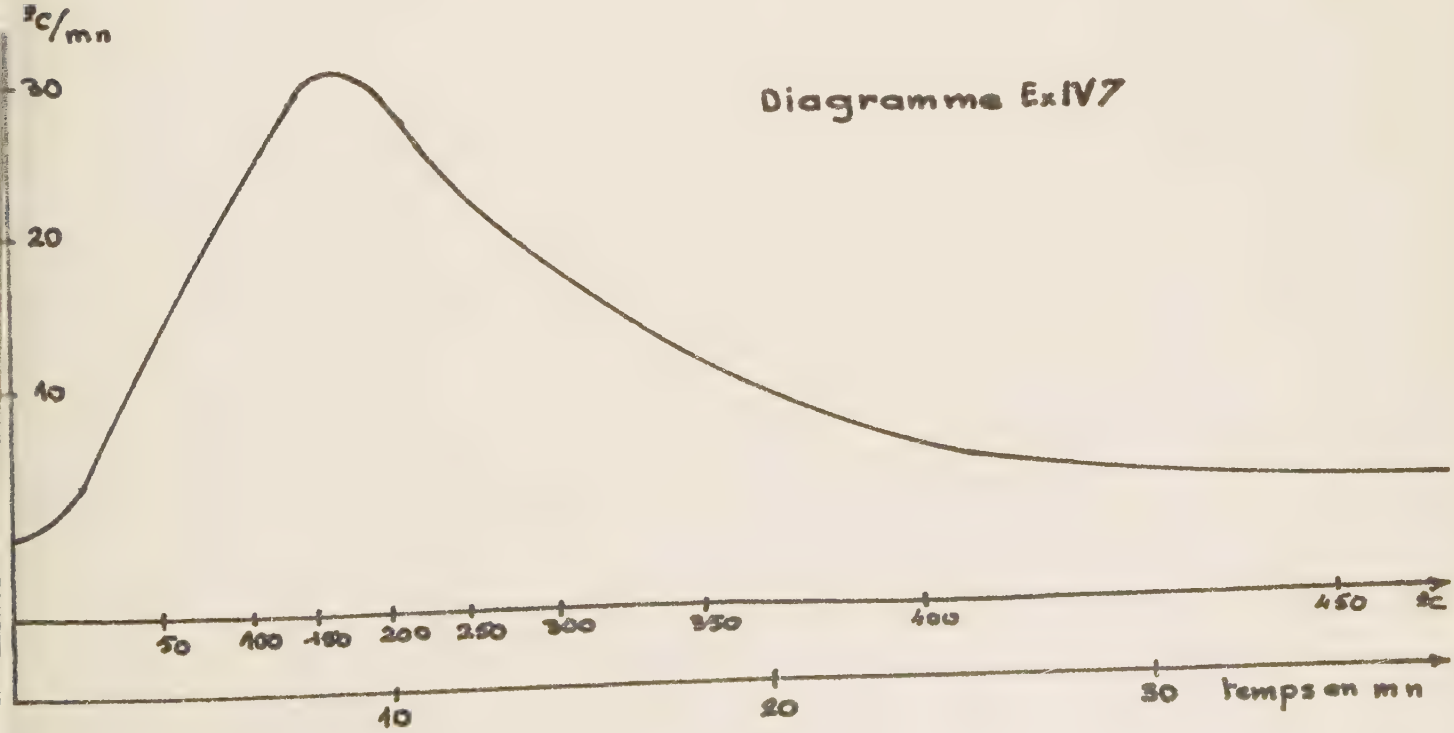


Diagramme Ex IV7



B I B L I O G R A P H I E

BIBLIOGRAPHIE

(1) CHARRIERE et MARECHAL
Travaux non publiés

(2) KORSHAK VV and VV GOLUBEV
12 v AN SSSR OKhN - N° 2 : 185. 1946

(3) KERN W and W THOMA
Makromol Chem. Vol 11 : 10. 1953

(4) KERN W and K. J. RAUTERKUS
Makromol Chem. Vol 18 : 221. 1958

(5) FLORY P. J.
Principles of polymer Chemistry - New-York
Cornel University Press 1953

(6) GRIGNARD
Tome X Diacides, page 110

(7) PFEIFFER
Ber. 1914 - 47 - 1580

(8) GIBBS
J. Am. Chem. Soc. 1906 - 28 - 1411

(9) ANDERLINI
Gazz. Chim. Ital. 1894 - 24 - 1 - 401

(10) BLAISE et KOHLER
Bull. Soc. Chim. 1909 - 5 - 682

(11) MEYER et JAEGER
Ann. 1906 - 347 - 40

(12) BORSHE et WOLLEMAN
Ber. 1912 - 45 - 3715

(13) ETAIX
Ann. Chim. Phys. 1896 - 9 - 338

(14) CHAMPETIER
Chimie macromoléculaire (A. Colin)

(15) K. BOTT
Tétrahedron Letters 50, 1965, p. 4569

(16) KOELSH HAREY et HOECHMAN
J. An. Chem. Soc. 65. 5960 - 1943

(17) MARTIN, SCHENK, HELMER, RUHTER et HELMUT JANSEN
Ger. 1912, 093 May 24 1954 (C1 120 - 25)

(18) C. DUFRAISSE L. ENDERLIN
Bull. Soc. Chim. Fr. (5) 1 - 267 - 80. 1934

(19) SYSTROM et BROWN
J. An. Chem. Soc. 60. 1197 - 1947

(20) C. S. MARVEL and H. A. PACEVITZ
J. Am. Chem. Soc. 60. 1938 p. 2816